材料科学与技术丛书

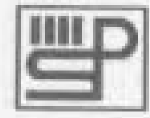
R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

（第5卷）

材料的相变

〔德〕P. 哈森 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第5卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

材料的相变

〔德〕P.哈森　主编

刘治国　等译





科学出版社

1998

图字：01-97-1616 号

图书在版编目(CIP）数据

材料的相变/〔德〕哈森（Haasen，P.）主编；刘治国等译.-北京：科学出版社，1998.8
（材料科学与技术丛书：第 5 卷）

书名原文：Phase Transformations in Materials

ISBN 7-03-006501-8

Ⅰ.材…　Ⅱ.①哈…　②刘…　Ⅲ.工程材料-相变　Ⅳ.TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 29552 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1998 年 8 月第一版　开本：787×1092 1/16

1998 年 8 月第一次印刷　印张：40

印数：1—2 600　字数：922 000

定价：86.00 元

（如有缺页倒装，本社负责掉换。（环伟））

Materials science and technology:
a comprehensive treatment/ed. by R. W. Cahn...
-Weinheim; New York; Basel; Cambridge; VCH.
Phase transformations in materials/Vol. ed.: Peter Haasen.
-Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH, 1991
(Materials science and technology; Vol. 5)

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总译序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷 (23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员R.W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

译者序

相变不仅是材料科学与技术的重要组成部分，也是凝聚态物理的中心议题之一，这一特殊地位使它成为将这两大学科联系起来的重要桥梁。因此，南京大学固体微结构物理国家重点实验室的学者们从本书一出版就对其怀着极大的兴趣，并且很乐意为将此卷译为中文而尽微薄之力。

本卷的翻译工作得到冯端院士和闵乃本院士的热情关怀和指导。刘治国负责全卷翻译的统筹与协调。翻译工作由南京大学固体微结构物理国家重点实验室的青年学者承担，郭新立博士也提供了热情帮助。此外，本书的翻译工作还得到南京大学固体微结构物理国家重点实验室的资助。

译者之中的刘治国和刘俊明曾有幸在P. 哈森教授领导的Göttigen大学金属物理研究所学习和工作，其后还曾长期与他合作研究。然而令人悲痛的是P. 哈森教授已于1993年10月过早地永远离开了他的同事、朋友及他所热爱的金属物理研究事业。两位译者在此以翻译本卷所做的努力来表达他们对P. 哈森教授这位良师益友的深切怀念。

由于译者才疏学浅，水平有限，时间又十分紧迫，错误和不当之处实难避免，还望有识之士批评指正。

1997年10月5日于南京大学

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第 7 卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第 12 卷的一章中)。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)
P. 哈森 (Göttingen)
E. J. 克雷默 (Ithaca)
1990 年 10 月

前　言

我们在此自豪地将本丛书中最早出版的一卷即第5卷奉献给读者。本丛书的目的在于对材料科学与工艺这一广泛的领域进行综述与评说。材料包括金属、陶瓷、电子和磁性材料、聚合物和复合材料。在许多情况下，这些材料是从不同的学科中独立地发展起来的，但现在它们正在许多技术领域中得到应用。此外，这些不同学科所植根的那些基本原理的相似性已经导致发现了一些共同的现象和机理。作为这些共同点之一的相变正是本卷的主题，它也是本丛书所涉及的最重要的基本现象之一。相变常常赋予材料以技术上有用的形态和微观结构，例如，作为金属与合金，它们的高机械强度依赖于其多相结构，通常这种结构是由于一次或多次相变产生的。本丛书的第6、7、8卷将对材料的力学性质与多相结构的关系进行详细的讨论。同样的原理也被用来改进陶瓷和复合材料的塑性（见第11卷、第13卷)。大多数所谓工程热塑料也是多相合金（参见第12卷的第6章和第15章）。

作为第一步，所有材料的状态与温度、成分（有时还有压强）的关系画入相图。这将是本卷第1章的议题，其例子将包括金属和非金属材料。在建立有效的相图及将其外推至实验不可及的参量范围的过程中，热力学是有效的指南和工具。热化学的实验方法将在本丛书的第2卷中作详细的讨论。对于许多类材料来说，压强（不仅是某一组元的分压）可能是与相的稳定有关的重要参量，本卷第8章将讨论这个问题。关于相平衡的统计热力学将在第3章介绍，该章中还将讨论在大型计算机时代显得非常有效的有关计算技术，这些技术同时也是第9章（原子有序化）的议题。所取得的结果将与由衍射方法得到的结果比较，而后者将在第2卷中讨论。格点原子占据情况的变化是通过扩散来实现的，它将是本卷第2章的主要内容。基本扩散机制的研究在整个材料科学与技术中具有较大的重要性。将对这部分内容进行仔细的介绍以使读者能了解其基本概念和方法。聚合物中的扩散问题并不涉及点缺陷，这一问题将在第12卷第9章中单独处理。

本卷的其余5章将介绍几类重要相变的动力学：第4章介绍具有成核生长机制的固态分解过程。第5章介绍反应前沿或晶界处的原子扩散导致的非匀相转变。辐照条件下的相变将在第10卷中进行讨论。另一类由扩散引起但以非局域化为其特征的相变，即通过所谓失稳分解机制发生的相变将在第7章中进行描述。失稳分解现象的描述常以合金为例证，但这种分解机制的最完

美的实现却是发生在混合聚合物的分解过程中。固态从液相中成核与生长过程即凝固将在第10章中介绍。正如第15卷第1章将要介绍的，这一问题和铸造技术密切相关。最后，发生在金属和非金属中的各种无扩散型固态转变将在本卷第6章中进行描述。这类相变已获得许多实际应用，它们在马氏体钢中的应用特别重要，我们在第7卷的几节中将讨论这个问题；无扩散相变应用的另一个例子是在医用材料中，即所谓形状记忆效应。

P. 哈森

Göttingen，1990年9月

目　录

1 热力学和材料的相图

A. D. Pelton
Centre de Recherche en Calcul Termochimique, Ecole Polytechnique, Montréal, Québec, Canada
（陈延峰 译 雷新亚 校）

目录

符号与缩语表

符号	含义
a_i	组元 i 的活度
C	组元数
c_p	摩尔热容量
F	自白度
G	吉布斯自由能（J）
g	摩尔吉布斯自由能（J/mol）
g_i	组元 i 的部分摩尔自由能
G_i^0	组元 i 的标准吉布斯自由能
g_i^0	组元 i 的标准摩尔吉布斯自由能
Δg_i	组元 i 的相对部分吉布斯自由能
g^E	余量（exces）摩尔吉布斯自由能
g_i^E	组元 i 余量部分摩尔吉布斯自由能
ΔG	吉布斯自由能变化
ΔG^0	标准吉布斯自由能变化
Δg_m	混合摩尔吉布斯自由能
Δg_f^0	熔融标准摩尔吉布斯自由能
Δg_v^0	气化标准摩尔吉布斯自由能
H	焓（J）
h	摩尔焓（J/mol）
h_i	组元 i 的部分焓
H_i^0	组元 i 的标准焓
h_i^0	组元 i 的标准摩尔焓
Δh_i	组元 i 的相对部分焓
h^E	余量摩尔焓
h_i^E	组元 i 的余量部分焓
ΔH	焓变
ΔH^0	标准焓变
Δh_m	混合摩尔焓变
Δh_f^0	熔化标准摩尔焓
Δh_v^0	气化标准摩尔焓
K	平衡常数
k_B	玻尔兹曼常量
n	摩尔数
n_i	组元 i 的摩尔数
N_i	组元 i 的粒子数
N^0	阿伏伽德罗常量
p_i	组元 i 的分压

P　总压力

P　相数

R　气体常量

S　熵（J/K）

s　摩尔熵 J/（mol·K）

s_i　组元 i 的部分熵

S_i^0　组元 i 的标准熵

s_i^0　组元 i 的标准摩尔熵

Δs_i^0　组元 i 的相对部分熵

s^E　余量摩尔熵

s_i^E　组元 i 的余量摩尔熵

ΔS　熵变化

ΔS^0　标准熵变

Δs_m　混合摩尔熵

Δs_f^0　标准摩尔熔融熵

Δs_v^0　标准摩尔气化熵

T　温度

T_f　熔融温度

T_c　临界温度

T_E　共晶温度

v_i　组元 i 的摩尔体积

v_i^0　组元 i 的标准摩尔体积

X_i　组元 i 的摩尔分数

Z　配位数

γ_i　组元 i 的活度系数

ε　键能

η　经验熵参数

μ_i　组元 i 的化学势

ν　1 摩尔溶质贡献的外来粒子的摩尔数

ξ　摩尔金属比

σ　键振动熵

Φ_i　广义热力学势

ω　经验焓参数

b. c. c.　体心立方

f. c. c.　面心立方

h. c. p.　六角密堆

· p.5 ·[①]

1.1 前　　言

掌握热力学和相图的知识，对于材料科学的研究是必不可少的。给定条件下平衡态的性质是描述任何现象或过程的出发点。

本章描述相图与热力学之间的关系。相图是一个多相系统中各相处于平衡时热力学量取值的图形表示。材料科学家习惯于将相图看作温度与成分的曲线。事实上，很多其它变量，如总压强和分压也可以体现在相图上，例如，在1.3节中将讨论的主相图，1.7节中将描述的化学势和组分相图。1.10节给出了相图分类的一般规则。

近年来的研究进展，使得有可能将相图和热力学定量地联系起来。随着计算机的应用，能够应用热力学和相平衡的数据同时逼近二元和三元系统的临界变化（critical evlution）（1.6节）。这一方法常常能够很准确地估计到多元体系的热力学性质和相图（1.9节）。这些估计建立在溶液的结构模型基础上。若干模型，如常规溶液模型，离子系统的亚晶格模型，以及间隙溶体、高聚物溶液、缺陷溶液、有序化溶液等模型将在1.5节和1.8节讨论。

平衡相图通常是通过计算吉布斯自由能的极小值而得到的。1.11节概括了包含任意数目的相、组元和物质的体系的吉布斯自由能极小化的通用计算程序。一旦与各组元和多组元的丰富的热力学数据库相结合，这一方法更成为材料科学研究的有力工具。

1.1.1 注记

大量的热力学性质的符号参见符号表。例如，G=吉布斯自由能（单位：J）。摩尔性质用小写字母，例如：$g=G/n$=摩尔吉布斯自由能（单位：J/mol），此处n为体系的总摩尔数。

1.2 吉布斯自由能和相平衡

1.2.1 吉布斯自由能

吉布斯自由能由体系的焓H、熵S和温度T定义为

$$G=H-TS \tag{1-1}$$

当G达到极小值时，恒温、恒压的体系达到平衡。

· p.6 ·

作为一个例子，考虑这样一个问题：500℃时，金属Al基中的石英纤维是否将反应生成莫来石$Al_6Si_2O_{13}$

$$13/2SiO_2+6Al=9/2Si+Al_6Si_2O_{13} \tag{1-2}$$

如若反应进行，生成dn摩尔的莫来石，则根据此反应的化学剂量，有：dn_{Si}=（9/2）dn，

① 为原著页码，仅供参考，下同。——译者注

$dn_{Al}=-6dn$，和 $dn_{SiO_2}=-13/2dn$。由于这四种物质基本是不互溶的（500 C），我们仅需要考虑标准摩尔吉布斯自由能 G_i^0。于是，体系吉布斯自由能的变化为

$$dG/dn=g^0_{Al_6Si_2O_{13}}+\frac{9}{2}g^0_{Si} \quad \frac{13}{2}g^0_{SiO_2}-6g^0_{Al}=\Delta G^0=-830kJ \tag{1-3}$$

式中，ΔG^0 为反应的标准吉布斯自由能变化。

由于 $\Delta G^0<0$，莫来石的形成导致 G 降低，因此，此反应将自发进行，以使 G 极小。

1.2.2 化学平衡

理想气体的部分摩尔吉布斯自由能为

$$g_i=g_i^0+RT\ln p_i \tag{1-4}$$

式中，g_i^0 是标准摩尔吉布斯自由能（1atm），p_i 为分压，R 为气体常量。方程（1-4）右边第二项为熵。气体等温膨胀时，其熵增加。

考虑 H_2，S_2 和 H_2S 的气体混合物，其分压分别为 p_{H_2}，p_{S_2}和 p_{H_2S}。气相反应为

$$2H_2+S_2=2H_2S \tag{1-5}$$

如果反应向右进行，生成 $2dn$ 摩尔的 H_2S，则体系的吉布斯自由能变化为

$$dG/dn=2g_{H_2S}-2g_{H_2}-g_{S_2}=(2g^0_{H_2S}-2g^0_{H_2}-g^0_{S_2})+RT(2\ln p_{H_2S}-2\ln p_{H_2}-\ln p_{S_2})$$

$$=\Delta G^0+RT\ln(p^2_{H_2S}p^{-2}_{H_2}p^{-1}_{S_2})=\Delta G \tag{1-6}$$

ΔG，反应前后吉布斯自由能的变化是分压力的一个函数。如 $\Delta G<0$，反应向右进行以使 G 极小。在一个密闭体系中，当 H_2S 持续生成时，p_{H_2S}增大，p_{H_2}和 p_{S_2}减小。结果 ΔG 的绝对值越来越小，最终达到平衡态时，$dG/dn=\Delta G=0$。

达到平衡态时，

$$\Delta G^0=-RT\ln K=-RT\ln(p^2_{H_2S}p^{-2}_{H_2}p^{-1}_{S_2})_{equilibrium} \tag{1-7}$$

K 为反应平衡常数，是处于温度 T 的平衡体系的分压比（$p^2_{H_2S}p^{-2}_{H_2}p^{-1}_{S_2}$）的唯一值。

如果初始分压使 $\Delta G>0$，则反应（1-5）向左进行，使 G 最小，直到满足条件（1-7）式。

作为另一个例子，考虑 CO 和 CO_2 混合气体中脱溶石墨的可能性

$$2CO=C+CO_2 \tag{1-8}$$

如上所述的处理，有

$$dG/dn=g_C+g_{CO_2}-2g_{CO}=(g^0_C+g^0_{CO_2}-2g^0_{CO})+RT\ln(p_{CO_2}/p^2_{CO})$$

$$=\Delta G^0+RT\ln(p_{CO_2}/p^2_{CO})=\Delta G=-RT\ln K+RT\ln(p_{CO_2}/p^2_{CO}) \tag{1-9}$$

如果（p_{CO_2}/p^2_{CO}）比平衡常数 K 小，则出现石墨脱溶以减小 G。

当然，实际过程更为复杂。例如，对于从 SiI_4 气相沉积固态 Si 这一过程，我们必须考虑气相 I_2，I 和 SiI_2 的形成，因而可写出以下三个方程：

$$SiI_4(g)=Si(sol)+2I_2(g) \tag{1-10}$$

$$SiI_4(g)=SiI_2(g)+I_2(g) \tag{1-11}$$

$$I_2(g)=2I(g) \tag{1-12}$$

平衡态乃是使体系总吉布斯自由能极小的状态。反应（1-10）—（1-12）式需等价地同时满足平衡常数。这一问题将在 1.11 节中进一步讨论。

• p. 7 •

1.3 主相图

1.3.1 主相图的计算

主相图是一种特别的简单相图，在许多场合得到应用，如热腐蚀、化学气相沉积等。另外，该相图清楚地反映了吉布斯自由能极小的原理和吉布斯相律。

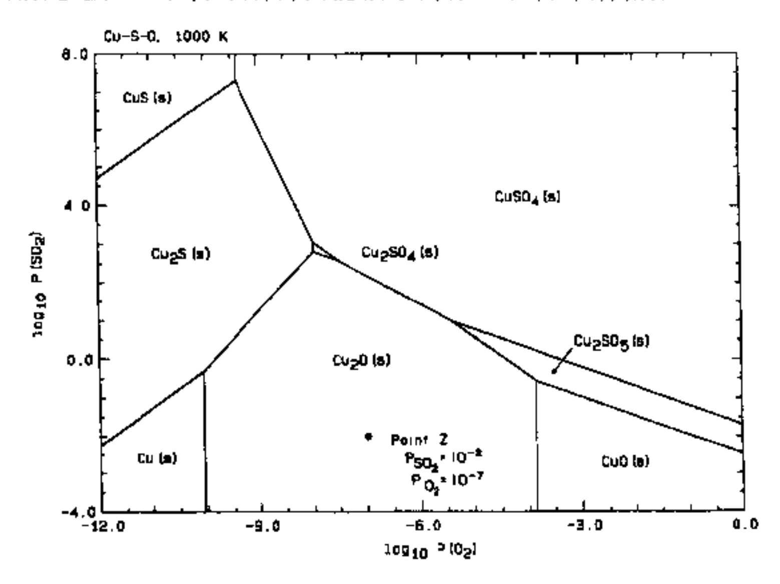


图 1-1 Cu-S-O 体系 1000K 时的主相图

[$\log p_{SO_2}$ 对 $\log p_{O_2}$(atm)] (Bale 等 1986)

图 1-1 是 Cu-S-O 体系 1000K 时的主相图。坐标轴是气相中 SO_2 和 O_2 分压的对数。该相图划分了一些区域，它们是 Cu、S 和 O 的各种固态化合物稳定存在的区域。如在 Z 点，$p_{SO_2}=10^{-2}$atm，$p_{O_2}=10^{-7}$atm，稳定相为 Cu_2O。两相和三相共存的条件在图中分别用线和三相点表示。

例如，沿划分 CuO 和 $CuSO_4$ 相区的相平衡曲线（相界），满足下列反应的平衡常数为 $K=p_{SO_2}^{-2}\cdot p_{O_2}^{-3/2}$

$$Cu_2O+2SO_2+3/2O_2=2CuSO_4 \tag{1-13}$$

因此，沿此线

$$\log K=-2\log p_{SO_2}-3/2\log p_{O_2}=\text{常数} \tag{1-14}$$

所以，相界是一条直线，其斜率为 (−3/2) /2=−3/4。

在构造主相图时，我们定义一个“基元素”。这里为 Cu，它必须是所有凝聚相都有的元素。进一步假设这些凝聚相之间没有互溶（如果后者不能满足，仍可构造相图，但相界不再是直线）。

• p. 8 •

根据 Bale 等 (1986) 的办法，我们写出形成各固相的反应，每个反应均源自一摩尔基元素 Cu，同时包括若干气相，其压力为相图的轴（本例中为 SO_2 和 O_2）。

$$Cu+\frac{1}{2}O_2=CuO \tag{1-15}$$

$$\Delta G=\Delta G^{0}+RT\ln p_{O_2}{}^{1/2}$$

$$Cu+\frac{1}{4}O_2=\frac{1}{2}Cu_2O \tag{1-16}$$

$$\Delta G=\Delta G^{0}+RT\ln p_{O_2}^{-1/4}$$

$$Cu+SO_2=CuS+O_2 \tag{1-17}$$

$$\Delta G=\Delta G^{0}+RT\ln\ (p_{O_2}p_{SO_2}^{-1})$$

$$Cu+SO_2+O_2=CuSO_4 \tag{1-18}$$

$$\Delta G=\Delta G^{0}+RT\ln\ (p_{SO_2}^{-1}p_{O_2}^{-1})$$

类似地可写出 CuS，$CuSO_4$ 和 Cu_2SO_5 生成的反应。

ΔG^0 的值从热力学性质的表中得到。对于任一给定的 p_{SO_2}和 p_{O_2}值，可以计算出上述各反应的 ΔG。稳定的化合物是具有负值最大的某个化合物。如果所有的 ΔG 值均为正值，则纯 Cu 为稳定组元。

这个相图可以很简单地根据下述算法计算出来。首先，将相图划分网格，然后计算每个格点处的各个反应的 ΔG。该点处，稳定的相是 ΔG 负值最大的相。如果发现相邻两点有两个不同的稳定相，则在两点之间进行迭代逼近相界点。此算法和其它算法的细节见 Bale 等（1986）的文章。

组元数亦可超过三个，条件是每增加一个组元，气相中的一个分压保持为常数。如图 1-2 是 900K 时计算的 Fe—O—S—Cl 体系的主相图，轴分别为 $\log p_{SO_2}$和 $\log p_{O_2}$，计算时，$p_{Cl_2}=10^{-12}$atm。

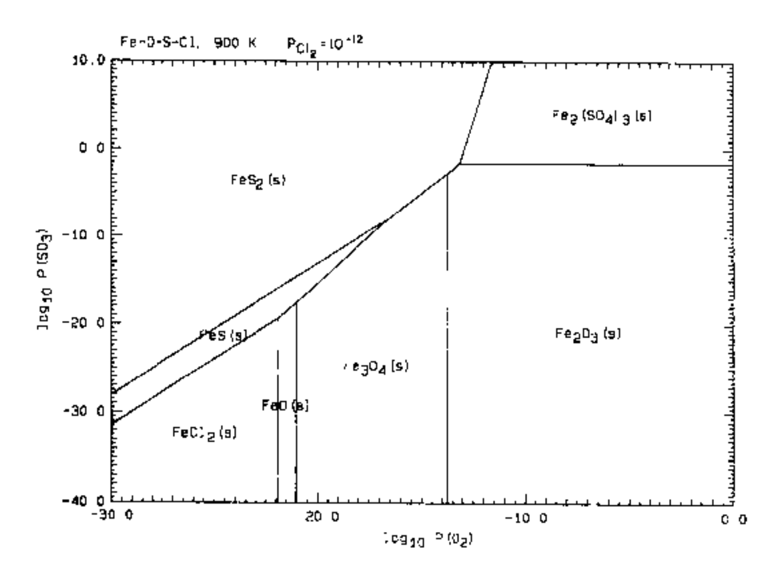


图 1-2　Fe—O—S—Cl 体系，$p_{Cl_2}=10^{-12}$atm，900K 的主相图：$\log p_{SO_2}$对 $\log p_{O_2}$

• p. 9 •

和上述例子一样，先写出每摩尔基元素（Fe）反应的方程，然后进行计算。对气相组元要么作为相图的轴，要么为常数，例如：

$$Fe+3/2SO_3+3/4O_2=1/2Fe_2\ (SO_4)_3$$

$$\Delta G=\Delta G^{0}+RT\ln\ (p_{SO_3}^{-3/2}p_{O_2}^{-3/4}) \tag{1-19}$$

$$Fe + Cl_2 = FeCl_2$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln p_{Cl_2}^{-1} \quad (1\text{-}20)$$

对其它含铁化合物，可同样处理。计算的网格算法同样适用于前述的例子。

1.3.2 Ellingham 主相图

如果不将温度看做常数，而是作为相图的一个轴。如图 1-3 所示，在 $p_{SO_2}=1atm$ 时，$RT\ln p_{O_2}$ 和 T 构成 Fe—S—O 体系的一个相图。该相图的拓扑性质与图 1-1 和图 1-2 相图相同。

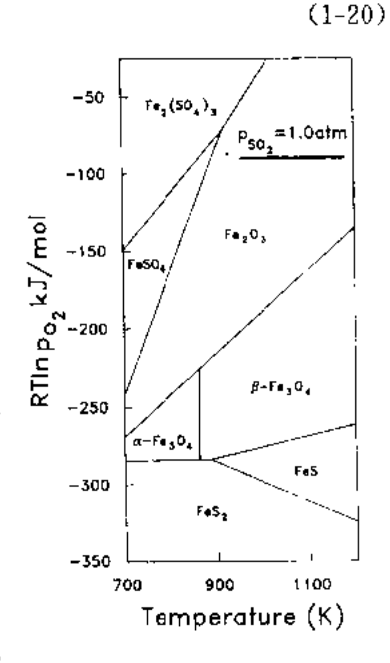


图 1-3 $RT\ln p_{O_2}$-T 主相图。体系：Fe—S—O；$p_{SO_2}=1.0atm$

类似地，Cu—O 体系的 $RT\ln p_{O_2}$-T 相图为图 1-4。对于反应：

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O \quad (1\text{-}21)$$

可写出

$$\Delta G^0 = -RT\ln K = RT\ln\ (p_{O_2})_{equilinum} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1\text{-}22)$$

• p. 10 •

图 1-4 的对角线是 CuO_2 形成的标准吉布斯自由能与 T 的曲线。图中 M 和 [M] 表示的温度分别为 Cu 和 CuO_2 的熔

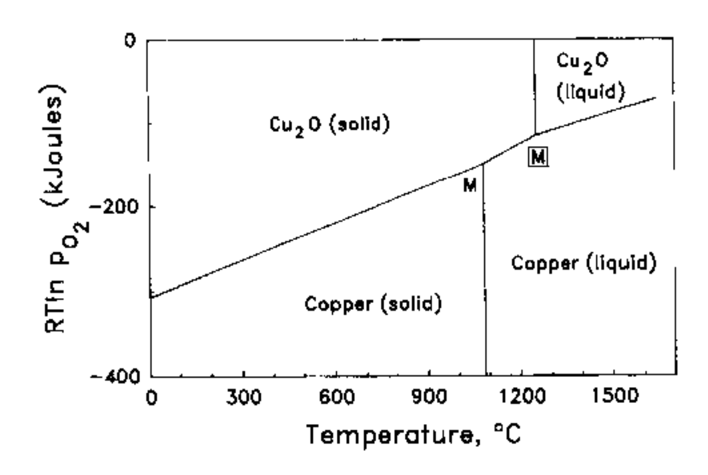


图 1-4 Cu—O 体系的主相图（也常被称为 G-T 或 Ellingham 相图）点 M 和 [M] 分别表示金属和氧化物的熔点

点。这条线是一条取自 Ellingham 图或 ΔG^0 对 T 的简单的线。但通过图 1-4 中 Cu 和 CuO_2 的熔点作垂线便可将该图变成名符其实的相图。Cu (S)，Cu (l)，Cu_2O (S) 和 Cu_2O (l) 稳定的区间在图中为 T 和 p_{O_2} 的函数。其中线和三相点表示两相和三相平衡的条件。

1.3.3 主相图的讨论

一旦任何气相中均不含基元素，主相图便可使用分压的比或积作为相图的轴，也可

做为常数。

主相图的拓扑性质及其与其他类型相图间的关系将在 1.10 节中讨论。

本节的讨论仅限于理想的相图，即仅涉及完全不互溶的固相或液相化合物且相图中的线是理想相界。通常，对于完全互溶的固相、液相甚至气相（一般地均含有基元素）也可绘制主相图。这时，相图的计算‘假想’化合物是不互溶的。所得到的相界线不再是相界，而是划分某一组元起“主导”作用的区域。

当存在两个或更多基元素时，亦可以构造主相图［见 Bale 等（1990）］。

主相图被应用在许多领域，如热腐蚀、矿石冶炼和化学气相沉积等等。部分关于其构造和应用的文献包括：Bale 等（1986），Kellogg 和 Basu（1960），Ingraham 和 Kellogg（1963），Pehlke（1973），Garrels 和 Christ（1965），Ingraham 和 Kerby（1967），Pilgrim 和 Ingraham（1967），Gulbransen 和 Jansson（1970），Pelton 和 Thompson（1975），Shatynski（1977），Stringer 和 Whittle（1977），Spencer 和 Barin（1979），Chu 和 Rahmel（1979），Harshe 和 Venkatachalam（1984）。

1.4 溶液的热力学

1.4.1 混合吉布斯自由能

• p. 11 •

液态金和铜在任何成分配比下是完全互溶的。图 1-5 显示了 1400K 时 1 摩尔溶液吉布斯自由能（g^l）与铜的成分（摩尔分数表示）的一个函数关系。注意：$X_{Au}=1-X_{Cu}$。g^l 曲线在纯液态 Au 和 Cu 的标准摩尔吉布斯能 g^0_{Au}和 g^0_{Cu}间变化。

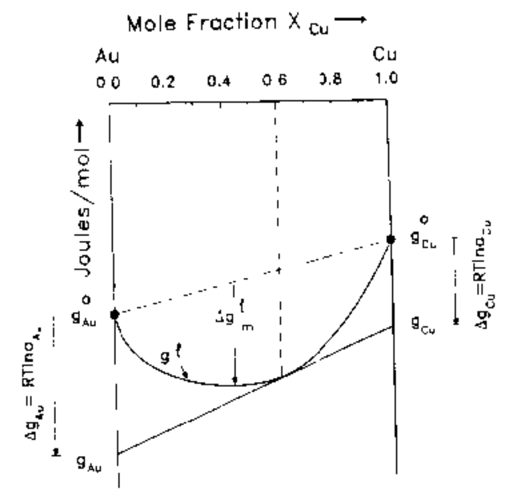


图 1-5 恒温条件下，液态 Au—Cu 合金的摩尔吉布斯自由能 g^l。其中示意出切线构造方法

图 1-5 所示的函数 Δg^l_m 被称为液态溶液的混合摩尔吉布斯自由能，定义为

$$\Delta g^l_m=g^l-(X_{Au}g^0_{Au}+X_{Cu}g^0_{Cu}) \quad (1\text{-}23)$$

可见：Δg^l_m 是 X_{Au}摩尔纯液态 Au 与 X_{Cu}摩尔液态 Cu 等温混合形成 1 摩尔溶液时的吉布斯自由能变化

$$X_{Au}\text{Au (l)}+X_{Cu}\text{Cu (l)}=1\text{ 摩尔溶液}\cdot\Delta g^l_m \quad (1\text{-}24)$$

注意：要使溶液稳定的必要条件是 Δg^l_m 为负。

1.4.2 化学势

组元 i 的部分摩尔吉布斯能 g_i，即化学势 μ_i 定义为

$$g_i=\mu_i=(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j} \quad (1\text{-}25)$$

式中，G 为溶液的吉布斯自由能，n_i 是组元 i 的摩尔数，求导在所有 n_j（$i=j$）为常数时进行。

在 Au—Cu 二元液体溶液中：$g_{Cu}=(\partial G^l/\partial n_{Cu})_{T,P,n_{Au}}$，$G^l=(n_{Cu}+n_{Au})g^l$。即 g_{Cu}（J/

mol）是Cu增加时溶液吉布斯自由能变化的速率。可以看出，g_{Cu}是溶液的一个强度量：它仅依赖成分和温度，而与溶液总量无关。即：对给定成分溶液，增加 δn_{Cu}摩尔Cu 引起吉布斯自由能的变化 δG，它与溶液总质量无关。

之所以将此称为化学势的原因出自下述思想实验。设想两个体系 I 和 II，温度相同，由一个薄膜隔离，它仅允许 Cu 渗透。Cu 在体系中的化学势分别为：$g^{I}_{Cu}=\partial G^{I}/\partial n^{I}_{Cu}$和 $g^{II}_{Cu}=\partial G^{II}/\partial n^{II}_{Cu}$。Cu 透过薄膜的摩尔数 $dn^{I}=-dn^{II}$，引起总吉布斯自由能的变化为

$$dG=d\ (G^{I}+G^{II})\ =-\ (g^{I}_{Cu}-g^{II}_{Cu})\ dn^{II}_{Cu} \tag{1-26}$$

若 $g^{I}_{Cu}>g^{II}_{Cu}$，则 $d\ (G^{I}+G^{II})\ >0$，$dn^{II}_{Cu}>0$。即：Cu 从体系 I 向体系 II 渗透将使体系总吉布斯自由能减小，因而 Cu 将自发地从高 g_{Cu}的体系向低 g_{Cu}的体系转移。因而 g_{Cu}被称为 Cu 的化学势。

至此，相平衡的一个重要原理可表述为：两相或多相平衡，当且仅当任何组元在所有相中的化学势相等。

1.4.3 切线构造法

图 1-5 表示了一个重要的构造。若在给定点（$X_{Cu}=0.6$）画出 g^{l} 的切线，则此线在 $X_{Au}=1$ 和 $X_{Cu}=1$ 轴的截距分别等于该成分分点的 g_{Au}和 g_{Cu}。

为了证明这一点，首先考虑溶液吉布斯自由能在 T，P 为常数时 n_{Au}和 n_{Cu}的函数

$$dG^{l}_{T,P}=\left(\frac{\partial G^{l}}{\partial n_{Au}}\right)dn_{Au}+\left(\frac{\partial G^{l}}{\partial n_{Cu}}\right)dn_{Cu}=g_{Au}dn_{Au}-g_{Cu}dn_{Cu} \tag{1-27}$$

方程可积分得

$$\int_{0}^{G^{l}} dG^{l}=\int_{0}^{n_{Au}} g_{Au}dn_{Au}+\int_{0}^{n_{Cu}} g_{Cu}dn_{Cu}$$

$$G^{l}=g_{Au}n_{Au}+g_{Cu}n_{Cu} \tag{1-28}$$

此处对恒成分积分，故 g_{Au}和 g_{Cu}为常量。积分可被设想为一个定成分预混合溶液加入一个初始态没有物质的体系。

• p. 12 •

用（$n_{Au}+n_{Cu}$）除以等式（1-28）和（1-27），得到吉布斯自由能及其微分表达式

$$g^{l}=X_{Au}g_{Au}+X_{Cu}g_{Cu} \tag{1-29}$$

和

$$dg^{l}=g_{Au}dx_{Au}+g_{Cu}dx_{Cu} \tag{1-30}$$

由于 $dx_{Au}=-dx_{Cu}$，可见对切线构造，等式（1-29）和（1-30）是等价的。

这些方程也可写为对二元体系更有用的表达式

$$g_{i}=g+\ (1-x_{i})\ dg/dx_{i} \tag{1-31}$$

1.4.4 吉布斯-杜亥姆方程

对（1-29）式微分可得

$$dg^{l}=\ (X_{Au}dg_{Au}+X_{Cu}dg_{Cu})\ +\ (g_{Au}dX_{Au}+g_{Cu}dX_{Cu}) \tag{1-32}$$

比较方程（1-30），得到吉布斯-杜亥姆方程

$$x_{Au}dg_{Au}+x_{Cu}dg_{Cu}=0 \tag{1-33}$$

1.4.5 相对偏微分性质

溶液中某一组元的部分吉布斯自由能 g_i 与标准态下同一组元的部分吉布斯自由能 g_i 之差被称为相对化学势或相对部分吉布斯自由能 Δg_i。通常选择同一温度下同一相的纯组元为标准态。相对于所选标准态的组元的活度采用 Δg_i，定义在下式（见图 1-5）：

$$\Delta g_i = g_i - g_i^0 = RT\ln a_i \tag{1-34}$$

从图 1-5 可见

$$\Delta g_m = X_{Au}\Delta g_{Au} + X_{Cu}\Delta g_{Cu} = RT\ (X_{Au}\ln a_{Au} + X_{Cu}\ln a_{Cu}) \tag{1-35}$$

混合吉布斯自由能和相对部分吉布斯自由能一样，可以分成焓和熵两项

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta S_m \tag{1-36}$$

$$\Delta g_i = \Delta h_i - T\Delta S_i \tag{1-37}$$

因此，混合焓和混合熵可以表达为

$$\Delta h_m = X_{Au}\Delta h_{Au} + X_{Cu}\Delta h_{Cu} \tag{1-38}$$

$$\Delta S_m = X_{Au}\Delta S_{Au} + X_{Cu}\Delta S_{Cu} \tag{1-39}$$

而且类似于图 1-5 的切线构造也可用于将相对部分焓和部分熵：Δh_i 和 Δs_i 与积分摩尔混合焓和熵分别联系起来。

1.4.6 活度

溶液中某一组元的活度定义为（1-34）式。

· p. 13 ·

由于 a_i 随 g_i 单调地变化，所以，如果每相的活度用同样的标准态表示，相平衡原理可等价地表述为：两相和多相平衡，当且仅当任意组元在所有相中的活度相等。下面是一个利用活度计算化学平衡条件的例子：$X_{Cu}=0.6$ 的 Au-Cu 溶液，$T=1400\text{K}$，暴露在大气中，$p_{O_2}=10^{-4}\text{atm}$。此时是否会形成 Cu_2O？反应为

$$2\text{Cu (l)} + \frac{1}{2}O_2\ \text{(g)} = Cu_2O\ \text{(s)} \tag{1-40}$$

式中，Cu (l) 为溶液中的铜。设反应生成 dn 摩尔的 Cu_2O，则要消耗 2dn 摩尔的 Cu，Au-Cu 溶液的吉布斯自由能变化为

$$-2\ (\mathrm{d}G^l/\mathrm{d}n_{Cu})\ \mathrm{d}n$$

总吉布斯自由能变化为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G/\mathrm{d}n &= g_{Cu_2O} - \frac{1}{2}g_{O_2} - 2\ (\mathrm{d}G^l/\mathrm{d}n_{Cu})\ = g_{Cu_2O} - \frac{1}{2}g_{O_2} - 2g_{Cu}\\ &= \ (g^0_{Cu_2O} - \frac{1}{2}g^0_{O_2} - 2g^0_{Cu})\ - \frac{1}{2}RT\ln p_{O_2} - 2RT\ln a_{Cu}\\ &= \Delta G^0 + RT\ln\ (p_{O_2}^{-1/2}a_{Cu}^{-2})\ = \Delta G\end{aligned} \tag{1-41}$$

对反应（1-40），$T=1400\text{K}$ 时，$\Delta G^0=-68.35\text{kJ}$（Barin 等，1977）。$X_{Cu}=0.6$ 时，Cu 在合金中的活度为 $a_{Cu}=0.43$（Hultgran 等，1973）。代入（1-41）式

$$\mathrm{d}G/\mathrm{d}n = \Delta G = -50.84\text{kJ}$$

故而在这些条件下，反应使总吉布斯自由能降低，Cu 将被氧化。

1.4.7 理想拉乌尔溶液

理想溶液或拉乌尔溶液是其组元的活度与摩尔分数相等的溶液

$$a_i^{ideal}=X_i \tag{1-42}$$

(适当选择标准态，此定义与1.5.11节讨论的理想亨利溶液定义相同。)

然而，这个定义仅适合于简单的取代溶液。还可以做其它的定义以适合其它类型的溶液，如间隙溶液、离子溶液、缺陷溶液、高聚物溶液等等，即最方便的关于理想溶液的定义依赖于溶液的模型。这个问题将在1.8节中讨论。本节使用(1-42)式为理想的取代溶液的定义展开讨论。

在理想取代溶液模型中，假定Au和Cu原子几乎相同：相同的半径和电子结构。这样，两者混合时的体积和键能不发生变化，所以，混合焓为

$$\Delta h_m^{ideal}=0 \tag{1-43}$$

再者，由于同样的原因，Au和Cu将随机分布在格点上。(对液体溶液，我们视格点为原子的瞬时位置)。

对N_{Au}个Au原子和N_{Cu}个Cu原子在$N_{Au}+N_{Cu}$个格点上的随机分布，可利用玻尔兹曼方程计算溶液的组态熵。正是这个熵与粒子的空间分布相联系

$$S^{config}=k_B\ln\ (N_{Au}+N_{Cu})!\ /\ (N_{Au}!\ N_{Cu}!) \tag{1-44}$$

k_B是玻尔兹曼常量。纯Au和纯Cu的组态熵为0。因此，混合的组态熵ΔS^{config}等于S^{config}。此外，由于Au和Cu很相像，所以不存在非组态构型对混合熵的贡献。故混合熵就等于S^{config}。应用Stirling近似：$\ln N!=[(N\ln N)-N]$，当$N\rightarrow\infty$时，有

$$\Delta S_m^{ideal}=S^{config}=-k_B\ (N_{Au}+N_{Cu})\cdot\left(N_{Au}\ln\frac{N_{Au}}{N_{Au}+N_{Cu}}+N_{Cu}\ln\frac{N_{Cu}}{N_{Au}+N_{Cu}}\right) \tag{1-45}$$

• p. 14 •

对1摩尔溶液，$(N_{Au}+N_{Cu})=N^0$（阿伏伽德罗常量）。注意到(k_BN^0)为理想气体常量。因此

$$\Delta S_m^{config}=-R\ (X_{Au}\ln X_{Au}+X_{Cu}\ln X_{Cu}) \tag{1-46}$$

又由于混合焓为0，所以

$$\Delta g_i^{ideal}=kT\ (X_{Au}\ln X_{Au}+X_{Cu}\ln X_{Cu}) \tag{1-47}$$

比较方程(1-35)和(1-47)，有

$$\Delta g_i^{ideal}=RT\ln a_i^{ideal}=kT\ln X_i \tag{1-48}$$

因此，方程(1-42)合适于一个理想的取代溶液。

1.4.8 余量性质

实际上，Au和Cu原子是不同的，所以Au-Cu溶液不是完全理想的。我们将溶液实际值与理想溶液值之差称为余量性质。例如，吉布斯能余量定义为

$$g^E=\Delta g_m-\Delta g_m^{ideal} \tag{1-49}$$

因为理想混合焓为0，所以余量焓就等于混合焓

$$h^E=\Delta h_m-\Delta h_m^{ideal}=\Delta h_m \tag{1-50}$$

故

$$g^E = h^E - Ts^E = \Delta h_m - Ts^E \tag{1-51}$$

类似地，部分余量性质定义为

$$g_i^E = \Delta g_i - \Delta g_i^{ideal} - RT\ln a_i - RT\ln X_i \tag{1-52}$$

$$s_i^E = \Delta s_i - \Delta s_i^{ideal} = \Delta s_i + R\ln X_i \tag{1-53}$$

同样地

$$g_i^E = h_i^E - Ts_i^E = \Delta h_i - Ts_i^E \tag{1-54}$$

类似于方程（1-35）、（1-38）和（1-39）的方程联系着余量的积分和偏导数性质。如在 Au-Cu 体系中

$$g^E = X_{Au} g^E_{Au} + X_{Cu} g^E_{Cu} \tag{1-55}$$

$$s^E = X_{Au} s^E_{Au} + X_{Cu} s^E_{Cu} \tag{1-56}$$

还可以像图 1-5 那样用构线法构造余量性质，而且还可写下类似于方程（1-31）式的式子：

$$g_i^E = g^E + (1 - X_i)\ dg^E/dX_i \tag{1-57}$$

吉布斯-杜亥姆方程同样可用于余量性质：

$$X_{Au} dg^E_{Au} + X_{Cu} dg^E_{Cu} = 0 \tag{1-58}$$

在 Au-Cu 体系中，g^E 为负，即 Δg_m 比 Δg_m^{ideal} 更负，所以实际溶液比理想溶液更稳定。我们因此称 Au-Cu 溶液为负偏理想的。若 $g^E > 0$，则溶液比理想溶液欠稳定，称此为正偏理想。

1.4.9 活度系数

溶液中某一组元的活度系数定义为

$$\gamma_i = a_i / X_i \tag{1-59}$$

根据方程（1-52），有

$$g_i^E = RT\ln\gamma_i \tag{1-60}$$

对理想溶液的所有组元均有 $\gamma_i = 1$，$g_i^E = 0$。若 $\gamma_i < 1$，则 $g_i^E < 0$，因此［根据方程（1-52）］$\Delta g_i < \Delta g_i^{ideal}$，即组元 i 比在同一组分的理想溶液更稳定。若 $\gamma_i > 1$，则 $g_i^E > 0$，所以该组元进入溶液的驱动力比进入理想溶液时的小。

• p. 15 •

1.4.10 多组元溶液

本节的方程均是以二元溶液为例推导的，然而，这些方程适用于任意组元数的溶液。例如，对组元为 A--B C--D……的溶液，方程（1-35）变为

$$\Delta g_m = X_A \Delta g_A + X_B \Delta g_B + X_C \Delta g_C + X_D \Delta g_D + \cdots \tag{1-61}$$

1.5 二元相图

1.5.1 固液相完全互溶的体系

图 1-6 为 CaO—MnO 体系的 T-X 相图（Schenck 等，1964；Wa，1990）。横坐标为组分（MnO 的摩尔分数）。注意，$X_{MnO} = 1 - X_{CaO}$。相图的横坐标也常用重量百分比表示。

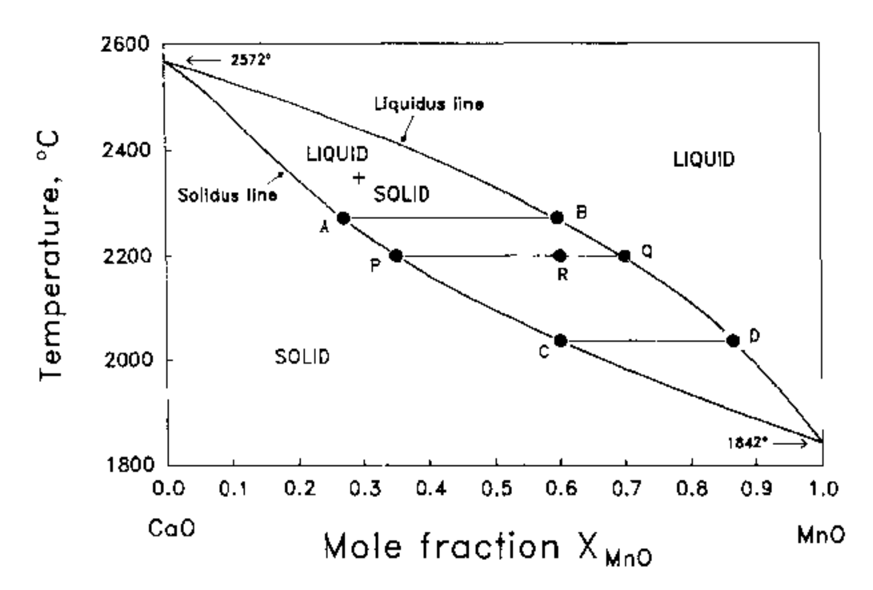


图 1-6　CaO -MnO 体系相图[取自 Schenck 等(1964)和 Wu(1990)]

在液相线以上区域的所有成分和温度的体系都是液相，而在固相线以下的所有成分和温度区间为单一固相。平衡时，给定温度下，处于两线之间成分区的体系为固液两相混合物，各相的成分由该温度下固、液相线上的点确定。如 2200℃，成分为 $X_{MnO}=0.60$ 的体系（图 1-6 的 R 点）由成分为 $X_{MnO}=0.70$（点 Q）的液相和成分为 $X_{MnO}=0.35$（点 P）的固相两相混合物组成。

• p. 16 •

PQ 线称为"杠杆"。当体系总成分在 P 和 Q 之间变化时，固相和液相的成分保持为 P 和 Q，只是两相的相对比例变化。根据简单的质量平衡，可推出"杠杆定律"：液相摩尔数/固相摩尔数＝PR/RQ。因此，2200℃的 $X_{MnO}=0.60$ 的体系，由液、固两相组成，它们的摩尔比为：(0.60－0.35) / (0.70－0.60) ＝2.5。若横坐标用重量百分比表示，则杠杆定律给出的是两相的重量比。

设成分为 $X_{MnO}=0.60$ 的 CaO—MnO 液态溶液从 2500℃初始温度缓慢冷却。当温度降至液相线温度 2270℃时（点 B）时，初始固相出现，其成分点位于 A（$X_{MnO}=0.28$）。温度进一步降低，固相进一步析出，固液两相的成分根据固液相线上对应于冷却温度的点变化，它们的相对含量由杠杆定律决定。直至 2030℃时，凝固完成，最后凝固的液相的成分为 $X_{MnO}=0.60$（点 C）。

上面叙述的过程被称为平衡冷却。平衡冷却中，任何温度下的固相都有均匀的成分。在前面的例子中，固相成分的变化沿 APC 线进行。因此，为使固态晶粒有均匀的成分，CaO 必须由晶粒的中心向表面扩散。由于固相扩散进行得比较慢，因而仅当温度降低十分缓慢时，平衡条件才能得到满足。如果冷却十分快，固态晶粒中将出现成分梯度，MnO 的含量自中心的 $X_{MnO}=0.28$ 向表面增大。而且此时凝固在 2030℃时不会结束，因为固相晶粒的平均成分低于 $X_{MnO}=0.60$。这些考虑将在第 6 章中详细讨论。

在 $X_{MnO}=0$ 和 $X_{MnO}=1$ 点，液相和固相线分别在 CaO 和 MnO 的平衡熔点相交，它们是：$T^{0}_{f(CaO)}=2572℃$，$T^{0}_{f(MnO)}=1842℃$。

总压力对相图也有影响。除非特别申明，T-X 相图通常的压强为 P＝常数＝1atm。对

仅含有固、液相的平衡态，相界受每个大气压的变化影响而出现的偏移量为数百分之一的量级。因此，压力对这类相图的影响可忽略不计，除非压力变化达到数百个大气压量级。另一方面，如果体系包含气相，则压力的效应很重要。压力的效应在 1.5.3 节中讨论。

1.5.2 相图的热力学基础

本节中，我们首先研究二元体系中固液相完全互溶的简单的“透镜形状”的相图的热力学起源。

• p.17 •

这类相图的一个例子是图 1-6。另一个例子是 Ge—Si 相图（图 1-7，Hansen，1958）。图 1-7 中上三幅图为固相和液相的摩尔吉布斯能，g^s 和 g^l，分别在三个温度时的示意图。如顶部的图所示，g^s 随成分的变化位于纯固相 Ge 和纯固相 Si 的标准摩尔吉布斯能之间，（$g_{Ge}^{0(s)}$和 $g_{Si}^{0(s)}$），而 g^l 的变化则在纯液相的 $g_{Ge}^{0(l)}$和 $g_{Si}^{0(l)}$之间。

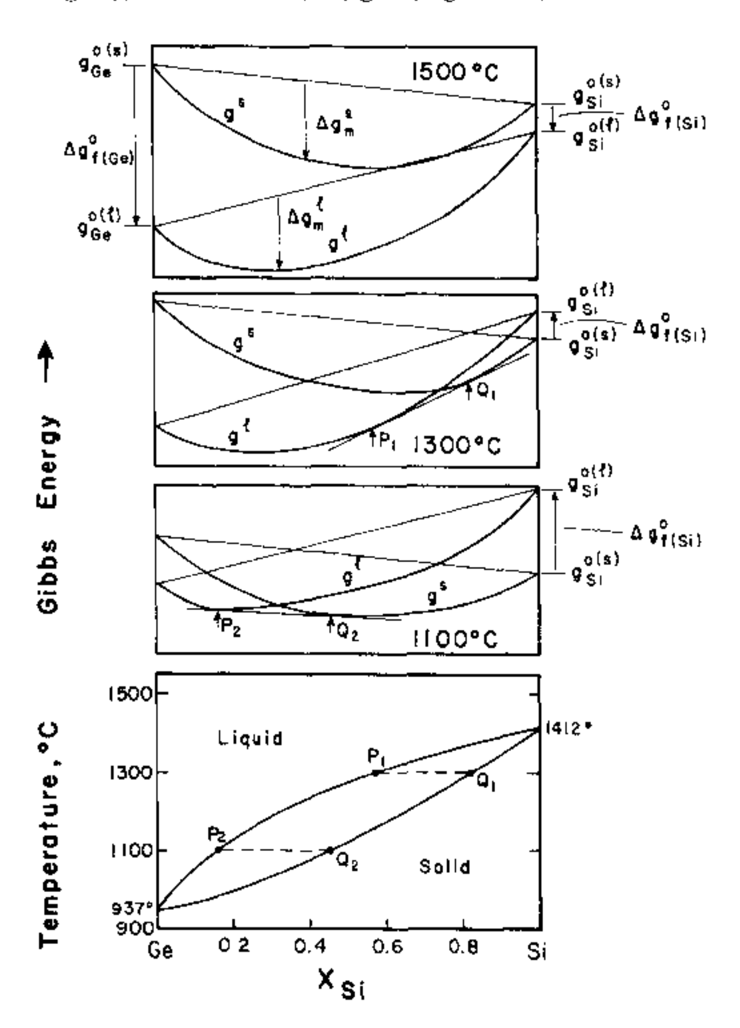


图 1-7　Ge—Si 相图（取自 Hansen，1958）和三个温度下的吉布斯能和成分曲线。同时示意了切线构造（取自 Pelton，1983）

$g_{Si}^{0(l)}$和$g_{Si}^{0(s)}$之差等于纯Si熔化的标准摩尔吉布斯能，$\Delta g_{f(Si)}^{0}=(g_{Si}^{0(l)}-g_{Si}^{0(s)})$。类似地，对于Ge，$\Delta g_{f(Ge)}^{0}=(g_{Ge}^{0(l)}-g_{Ge}^{0(s)})$。纯组元的熔化的吉布斯能可写为

$$\Delta g_{f}^{0}=\Delta h_{f}^{0}-T\Delta s_{f}^{0} \tag{1-62}$$

式中，Δh_{f}^{0}和Δs_{f}^{0}为熔化的标准摩尔焓和标准摩尔熵。

在一级近似，Δh_{f}^{0}和Δs_{f}^{0}与T无关，所以Δg_{f}^{0}大致为T的线性函数。若$T>T_{f}^{0}$，则Δg_{f}^{0}为负；若$T<T_{f}^{0}$，则Δg_{f}^{0}为正。因此，当T降低，g^{s}曲线相对于g^{l}下移。到1500℃，所有成分点的$g^{l}<g^{s}$。因此，根据体系总是处于吉布斯能极小状态的原理，1500℃时，任何成份的液相都是稳定的。

• p. 18 •

$T=1300$℃时，g^{l}和g^{s}的曲线相交。直线P_1Q_1是两条曲线的公切线，它将成分划分为三部分。纯Ge和P_1之间的成分区，单相液态为吉布斯能极小的状态；而在纯Si与Q_1之间的成分，其固态溶体是稳定的。在P_1和Q_1之间，如果体系由成分为P_1和Q_1的两相组成，且相对含量由杠杆定律决定，则体系的总吉布斯能可依切线P_1Q_1确定。由于切线P_1Q_1均比g^{s}和g^{l}低，故此共存的两相比单相更稳定。此外，不存在任何其他连接g^{l}和g^{s}上两点的直线比P_1Q_1更低，因此，这条线代表了体系的平衡态。P_1和Q_1为1300℃时，体系的液相线和固相线成分。

当T降至1100℃时，公切线的切点向高Ge成分点移动。对$T<937$℃，所有成分的$g^{s}<g^{l}$。

图1-15所示，若在一吉布斯能曲线上做一条切线，这条切线在$X_i=1$轴的截距等于组元i的部分吉布斯能或化学势g_i。图1-7的公切线保证了Ge和Si在固、液两相中的化学势相等，即

$$g_{Ge}^{l}=g_{Ge}^{s} \tag{1-63}$$

$$g_{Si}^{l}=g_{Si}^{s} \tag{1-64}$$

关于化学势的等式是相平衡的判据。公切线同时使得总吉布斯能最小，并保证化学势相等，因而它们是等价的相平衡的判据。

方程（1-63）两边同时减去纯Ge的熔化吉布斯能，得

$$(g_{Ge}^{l}-g_{Ge}^{0(l)})-(g_{Ge}^{s}-g_{Ge}^{0(s)})=-(g_{Ge}^{0(l)}-g_{Ge}^{0(s)}) \tag{1-65}$$

利用方程（1-34），可将（1-65）改写为

$$\Delta g_{Ge}^{l}-\Delta g_{Ge}^{s}=-\Delta g_{f(Ge)}^{0} \tag{1-66}$$

或

$$RT\ln a_{Ge}^{l}-RT\ln a_{Ge}^{s}=-\Delta g_{f(Ge)}^{0} \tag{1-67}$$

式中，a_{Ge}^{l}为Ge液相线液态溶体中的活度（纯液态Ge为标准态），a_{Ge}^{s}是固相线上Ge在固相中的活度（纯固态Ge为标准态）。根据（1-64）式，我们对其它元素得到类似的表达式

$$RT\ln a_{Si}^{l}-RT\ln a_{Si}^{s}=-\Delta g_{f(Si)}^{0} \tag{1-68}$$

方程（1-67）和（1-68）与公切线法是等价的。

应当注意，不能定义吉布斯能的绝对值。因此，图1-7中$g_{Ge}^{0(l)}$和$g_{Si}^{0(l)}$的相对位置是完全任意的。然而，这对我们进行的讨论并不重要，因为$g_{Ge}^{0(l)}$和$g_{Si}^{0(l)}$减去同一相对于$g_{Ge}^{0(l)}$和

$g_{Si}^{o(l)}$的任意量，不会改变公切线成分点的位置。

· p. 19 ·

同样应当说明的是，业已进行的关于平衡相图的讨论均假定体系单相区的物理尺度足够大可以忽略表面能对吉布斯能的贡献。对于亚微米尺度大小的微晶，表面能将显著地影响相界。

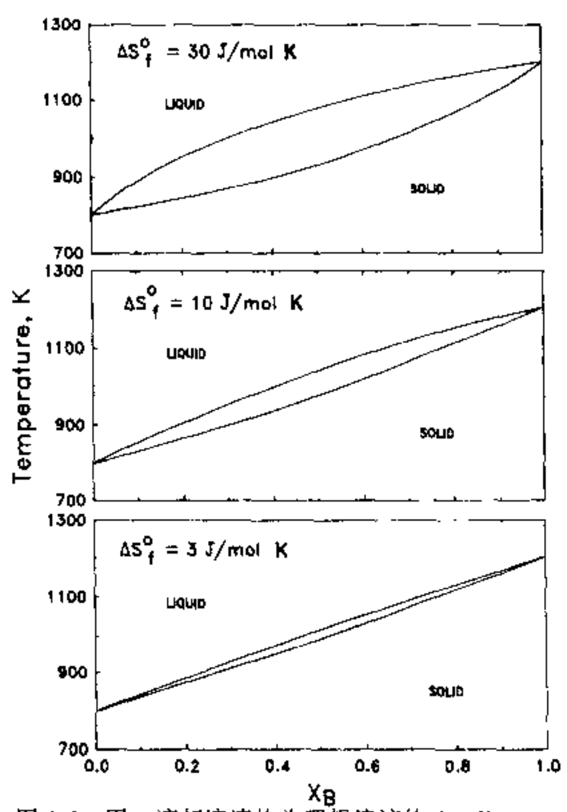


图 1-8 固、液相溶液均为理想溶液的 A—B 体系的相图。A 和 B 的熔点分别为 800 和 1200K。计算相图所用的熔化熵 $\Delta s_{f(A)}^{0}=\Delta s_{f(B)}^{0}=3$、10 和 30J/(mol·K)

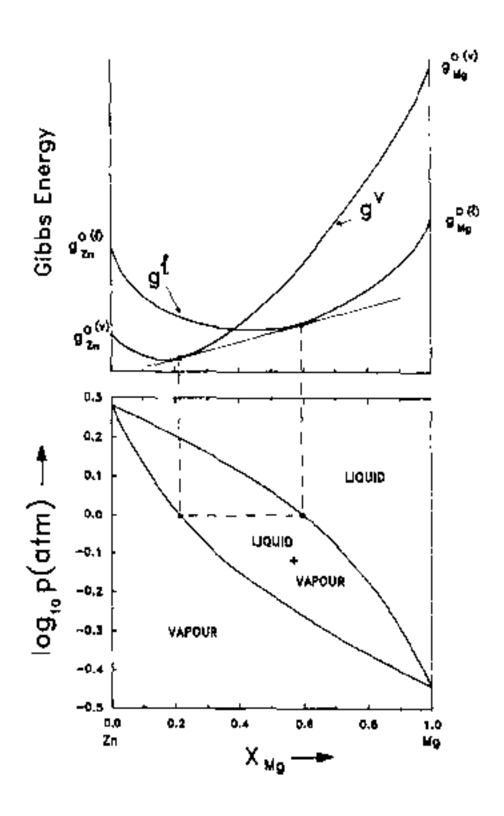


图 1-9 1250K 时的 Zn- Mg 体系的压力-组分相图。计算假设气相和液相为理想溶液。上图示意了常压下公切线法

相图两相（固相＋液相）的“透镜”的形状是由组元的熔化吉布斯能，Δg_f^0，和混合项 Δg^s 和 Δg^l 决定的。为了考察 Δg_f^0 如何影响这个形状，让我们考虑一个 A—B 体系，其 Δg^s 和 Δg^l 是理想溶液的值（1-47）式。令 $T_{f(A)}^0=800\text{K}$，$T_{f(B)}^0=1200\text{K}$。另外，设 A 和 B 的熔化熵相等且与温度无关，则（1-62）式给出熔化焓 $\Delta h_f^0=T_f^0\Delta s_f^0$（因为 $T=T_f^0$ 时，$\Delta g_f^0=0$）。对 $\Delta s_f^0=3$，10 和 30J/(mol·K)，计算出相图（图 1-8）。$\Delta s_f^0=10$ 是金属的典型值。但当组元是离子化合物，如离子型氧化物、氯化物等时，由于每个化学式单胞中含有多个离子，其 Δs_f^0 会比较大。所以二元离子盐或氧化物相图的两相“透镜”显得比常见的合金体系的更为“胖”。若我们考虑的是气-液相平衡，那么决定形状的是气化熵 Δs_v^0。由于 Δs_v^0 通常比 Δs_f^0 大一个量级，故两相（气相＋液相）“透镜”非常宽。对两个不同晶体结构的固溶体，它的形状决定于固固转变的熵，该值通常比熔化熵小约一个量级，因此，两相（固固）“透镜”非常窄。

1.5.3 压力-成分相图

让我们考虑完全互溶的液-气平衡。以Zn-Mg体系为例，对任意给定的温度T和压力P，可以作图1-9所示的g^v和g^l曲线，其公切线确定了平衡液相和气相的成分。如图1-9所示，根据组元的吉布斯能$\Delta g_{v(Zn)}$和$\Delta g_{v(Mn)}$绘制此相图。

• p.20 •

为了得到等温压力-成分（P-X）相图，要求出气化吉布斯能与P的函数关系。设气相为单原子理想气体，且忽略压力对液相吉布斯能的影响，有

$$\Delta g_{v(i)}=\Delta g^0_{v(i)}+RT\ln P \tag{1-69}$$

式中，$\Delta g_{v(i)}$为气化的标准吉布斯能（$P=1$atm）

$$\Delta g^0_{v(i)}=\Delta h^0_{v(i)}-T\Delta s^0_{v(i)} \tag{1-70}$$

如Zn的气化焓$\Delta h^0_{v(Zn)}=115300$J/mol，正常沸点为1180K（Barin等，1997）。设Δh^0_v与T无关，由方程（1-70）和$\Delta S^0_{v(Zn)}=115300/1180=97.71$J/（mol·K），利用（1-69）式，可得任何$T$和$P$的$\Delta g_{v(Zn)}$

$$\Delta g_{v(Zn)}=（115300-97.71T）+RT\ln P \tag{1-71}$$

对Mg可得到同样的表达式。

给定温度时，P降低则g^v曲线相对于g^l曲线下移，采用公切线法绘制出P-X相图。图1-9是1250K时计算的相图，计算中假定是理想液相和理想气相混合（$g^{E(l)}=0$，$g^{E(v)}=0$）。

对包含液固或固固相平衡的P-X相图，可采用同样的方法计算。但要用到下述方程，它给出了压力对1mol组元i从α相转变为β相吉布斯能变化的影响

$$\Delta g_{\alpha\to\beta}=\Delta g^0_{\alpha\to\beta}+\int_{P=1}^{P}(v_i^\beta-v_i^\alpha)\,\mathrm{d}P \tag{1-72}$$

式中，$\Delta g_{\alpha\to\beta^0}$为转变的标准（$P=1$ atm）吉布斯能，v_i^β和v_i^α为摩尔体积。

1.5.4 两相区的极大极小值

依1.4.8节的讨论，混合吉布斯能Δg_m可表示为理想项Δg_m^{ideal}和余量项g^E之和。在1.5.2节我们看到，若Δg_m^s和Δg_m^l是理想的，可得到“透镜”形状的两相区。然而，对大多数体系，即使是近似的理想行为也是难得一遇的。

• p.21 •

图1-10是一个假想的A--B体系恒温下的g^s和g^l曲线。其温度低于纯A、B的熔点，所以，固态是稳定的。然而，体系的$g^{E(l)}<g^{E(s)}$，g^s呈现平缓的曲线，因而存在一中心成分区，其间$g^l<g^s$。由于这个原因，存在两条公切线：P_1Q_1和P_2Q_2。于是，出现了一种在两相区具有极小值的相图，正如在Na_2CO_3--K_2CO_3体系所观察到的情形一样(Dessureault等，1990；如图1-11所示)，对应于极小点的成分和温度下，同成分的固、液相达到平衡。存在极小点的两相区可以设想为这样一个两相“透镜”，它因液相比固相更稳定而被“下压”。这种相对稳定性的热力学表示为：$g^{E(l)}<g^{E(s)}$。

相反，如果$g^{E(l)}>g^{E(s)}$到一定程度，会导致两相区存在极大值。这种在固液或固固两相区存在极大值的现象总是与中间相存在有关，详细的讨论见1.5.10节。

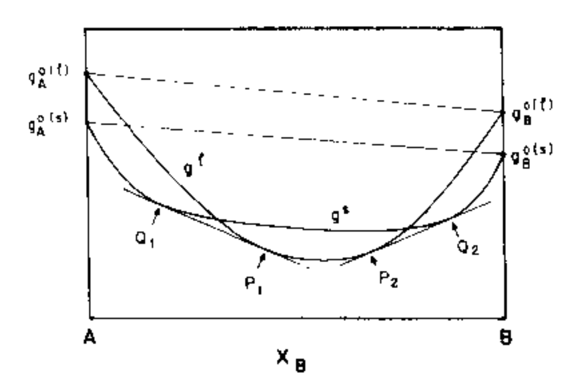


图 1-10　A—B 体系的固液相等温吉布斯能成分曲线。体系的 $g^{E(l)}<g^{E(s)}$。对应的相图为1-11

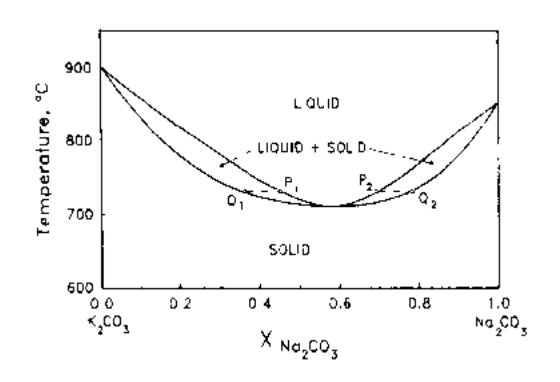


图 1-11　K_2CO_3—Na_2CO_3 体系的相图 (Dessureault 等，1990)

1.5.5　互溶区间

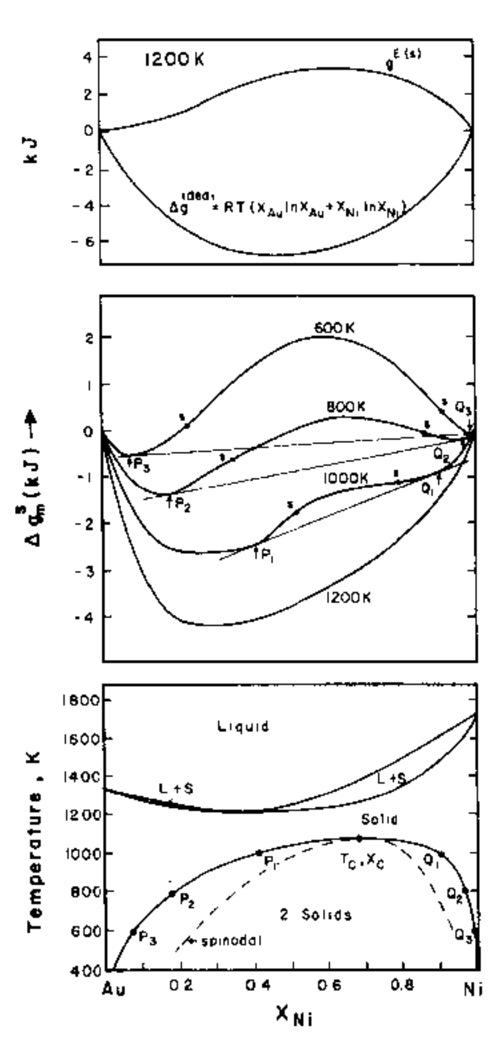


图 1-12　Au—Ni 固溶体的相图（自 Hultgron 等，1973）和吉布斯能-成分曲线。其中"s"表示拐点（取自 Pelton，1983）

若 $g^E>0$，则实际溶液的热力学稳定性还不如理想溶液，其原因或是由于组元的原子、离子或分子的大小相差太大而产生大的晶格应变能，或是由于电子结构的差异，抑或是由于其它原因。

对 Au—Ni 体系，其固相 $g^E>0$。图 1-12 给出了 1200K 的 $g^{E(s)}$ (Hultgren 等，1973) 和理想混合吉布斯能 Δg_m^{ideal}，这两相之和为固溶体的混合吉布斯能 Δg_m^s。图 1-12 中间一幅图给出了几个温度的 Δg_m^s。根据 (1-47)，Δg_m^{ideal} 小于 0，且随 T 变化，而 g^E 随 T 的变化慢得多。结果，T 降低时 $\Delta g_m^s=\Delta g_m^{ideal}+g^E$ 稍稍为负。然而，$X_{Au}=1$ 和 $X_{Ni}=1$ 点 Δg_m^{ideal} 曲线的极限斜率是无限的，g^E 的斜率却是有限值(Henry 定律)。故在 $X_{Au}\to 1$ 和 $X_{Ni}\to 1$ 时，无论温度多么低，Δg_m^s 始终为负。结果在一定温度以下，Δg_m^s 曲线出现两个负的'驼峰'。不同温度时，两个驼峰的公切线 P_1Q_1，P_2Q_2，P_3Q_3 等等限定了两相固固互溶的区间。图 1-12 (Hultgren 等，1973) 的下方是 Au—Ni 体系的互溶区间的相图。区间的峰值对应于临界或共溶温度 (T_c) 和成分 (X_c)。

• p. 22 •

当体系中固相的 $g^{E(s)}>0$ 时，通常也会出现 $g^{E(l)}<g^{E(s)}$ 的情形，原因是凡导致 $g^{E(s)}$ 为正的不利因素（如原子间尺度的差别）对液相中 $g^{E(l)}$ 的影响很小。之所以这样说，是因为液态结构有更

大的适应性以容纳原子间大小、价态等等的差异。所以，固固互溶区间往往伴随着两相（固＋液）区存在极小值（如图 1-12）。

低于临界温度，Δg^{s}_{m} 曲线呈现两个拐点（图 1-12 中用字母“s”表示）。它们被称为“失稳分解点”。在相图上，它们的轨迹勾画出了“失稳分解曲线”（见图 1-12）。失稳分解曲线并非平衡相图的部分，但对于相分离动力学（第 7 章）很重要。

1.5.6 简单共晶体系

体系 g^{E} 越正，T_c 越高，那么互溶区间越宽。假设 $g^{E(s)}$ 正得如此之大，以至于 T_c 比固液相区的极小值更高，将导致 MgO–CaO 体系一类的相图（图 1-13，Deman 等，1963；Wu，1990）。

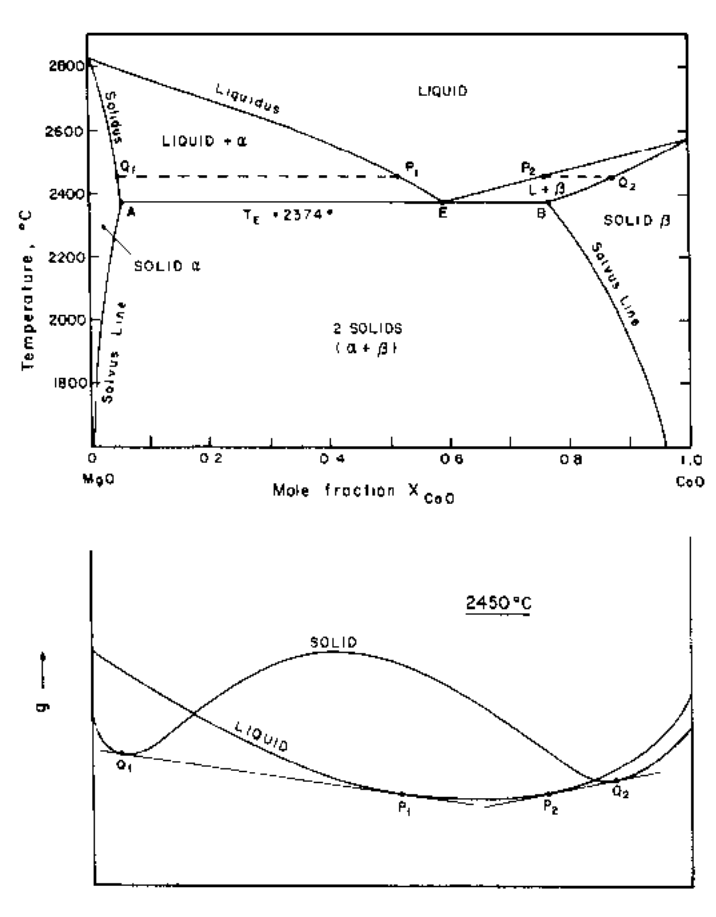


图 1-13　MgO—CaO 的相图(取自 Doman 等(1963)和 Wu(1990))
及吉布斯能-成分曲线(T=2450℃)。MgO 和 CaO 的晶体结构相同

• p. 23 •

图 1-13 的下图显示的是 2450℃的吉布斯能曲线。两条公切线划分了两个两相区。当温度低于 2450℃以后，g^{s} 曲线相对于 g^{l} 下移，且切线的两点相互接近，直到 T＝2374℃时，P_1 和 P_2 在 E 成分点重合。即：在 T＝2374℃时，仅有一条公切线，它即与 g^{s} 曲线的两部分在 A 和 B 成分点相切，又与 g^{l} 曲线在 E 点相切。此温度称为“共晶温度” T_E，成分点 E 称为“共晶成分”。在低于 T_E 的温度下，g^{l} 位于 g^{s} 两部分公切线之上，所以在

$T<T_E$ 时，可以看到固固互溶区间。此两相区的相界被称为溶解度线。共晶一词源自希腊语，意为“熔化得很好”，原因是体系在共晶成分 E 的熔点最低。

如此描述简单共晶相图的热力学根源，严格地讲只有当纯的固态组元 A 和 B 具有同样的晶体结构时才正确，否则，不可能划出一条 g^s 的连续曲线。

• p. 24 •

设一成分为 $X_{CaO}=0.52(P_1)$ 的 MgO—CaO 液态溶液在平衡条件下缓慢冷却。2450℃时，出现最初的固相，成分为 Q_1。T 进一步降低，凝固过程进行，使得液相成分依液相线自 P_1 到 E 变化，而固相的成分依固相线从 Q_1 到 A 变化。两相的比例同样根据杠杆定律确定。当温度恰好高于 T_E 时，出现两相：成分为 A 的固相和成分为 E 的液相。而当温度恰在 T_E 之下时，则出现成分为 A 和 B 的两个固相。因此，冷却至 T_E 时，发生二元共晶反应

$$\text{液态}\rightarrow\text{固体 1}+\text{固体 2} \tag{1-73}$$

在平衡条件下，温度保持为常数 $T=T_m$，直至全部液相凝固，且整个反应过程中，三相的成分固定为 A、B 和 E。正因为如此，共晶反应也称为定常反应。

共晶反应生成两固相的形态问题将在第 10 章中仔细讨论。

1.5.7 规则溶液理论

很多年前，Van Laar (1908) 发现，根据简单的规则溶液理论，至少可以定性地揭示大量所观察到的二元相图的热力学根源。规则溶液理论是这样一个理论，其中

$$g^E=X_AX_B\ (\omega-\eta T) \tag{1-74}$$

式中，ω 和 η 是与 T 和 X 无关的参数。将 (1-74) 式代入 (1-31)，得到部分的性质

$$g_A^E=X_B^2\ (\omega-\eta T),\ g_B^E=X_A^2\ (\omega-\eta T) \tag{1-75}$$

许多液相和固相溶液均证实了规则溶液的性质，特别是当 g^E 是一个小量时更是如此。这些例子中即有合金、分子溶液，又有离子溶液如熔盐和氧化物，以及其它溶液。

一个十分简单的模型就足以帮助我们理解为何如此。设 A 和 B 原子取代地混合，若 A、B 原子的尺寸和电子结构均相似，则它们的分布是随机的，且组态熵是理想的

$$g^E\approx\Delta h_m-TS^{E(\text{non-config})} \tag{1-76}$$

关于这一点，1.8.6 节将进一步说明。

设最近邻原子对的键能为 ε_{AA}，ε_{BB} 和 ε_{AB}，它们与温度、组分无关。最近邻的平均数为 Z，它也是常数。最后，假设混合焓主要来自于最近邻键能的总和。

• p. 25 •

1 摩尔溶液的最近邻键数为 $N^0Z/2$，其中 N^0 为阿伏伽德罗常量。因为设分布是随机的，所以，一个键为 A—A 键的概率为 X_A^2，为 B—B 键的概率为 X_B^2，A—B 键为 X_AX_B。这样，混合焓等于 1 摩尔混合溶液的最近邻键能之和减去 X_A 摩尔纯 A 的 A—A 键能和 X_B 摩尔纯 B 的 B—B 键能

$$\begin{aligned}\Delta h_m&=(N^0Z/2)\cdot(X_A^2\varepsilon_{AA}+X_B^2\varepsilon_{BB}+2X_{AB}\varepsilon_{AB})-(N^0Z/2)(X_A\varepsilon_{AA})-(N^0Z/2)(X_B\varepsilon_{BB})\\&=(N^0Z/2)(\varepsilon_{AB}-(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2)X_AX_B=\omega X_AX_B\end{aligned} \tag{1-77}$$

定义 σ_{AB}，σ_{AA} 和 σ_{BB} 为最近邻键的振动熵。根据与键能相同的讨论，得

$$S^{E(\text{non-config})}=\ (N^0Z)\ (\sigma_{AB}-\ (\sigma_{AA}+\sigma_{BB})\ /2)\ =\eta X_AX_B \tag{1-78}$$

故得到(1-74)式。若A—B键比A—A和B—B键强，则$(\varepsilon_{AB}-\eta_{AB}T)<[(\varepsilon_{AA}-\eta_{AA}T)/2+(\varepsilon_{BB}-\eta_{BB}T)/2]$。故有$(\omega-\eta T)<0$和$g^E<0$，即溶液更稳定。若A—B键较弱，则溶液欠稳定，$(\omega-\eta T)>0$且$g^E>0$。

简单的非极性分子溶液和离子溶液（如熔盐）通常表现为常规溶液。原子对键能的可加和性对于范德瓦耳斯力或库仑力或许是正确的，但对合金而言，配对键的概念并不确切，所以金属溶液与规则溶液的行为偏离较大。

在某些溶液中发现$|\eta T|\ll|\omega|$，即$g^E\approx\Delta h_m=\omega X_A X_B$［根据(1-74式)］，且按一级近似，$g^E$与温度$T$无关。这种情形一般出现于非金属溶液，金属溶液中出现得较少，在合金中，混合的非组态熵通常更为重要。

1.5.8 规则溶液理论计算的简单相图

图1-14是几种设想的A—B体系的相图，它包含一个固相和一个液相，熔点分别为

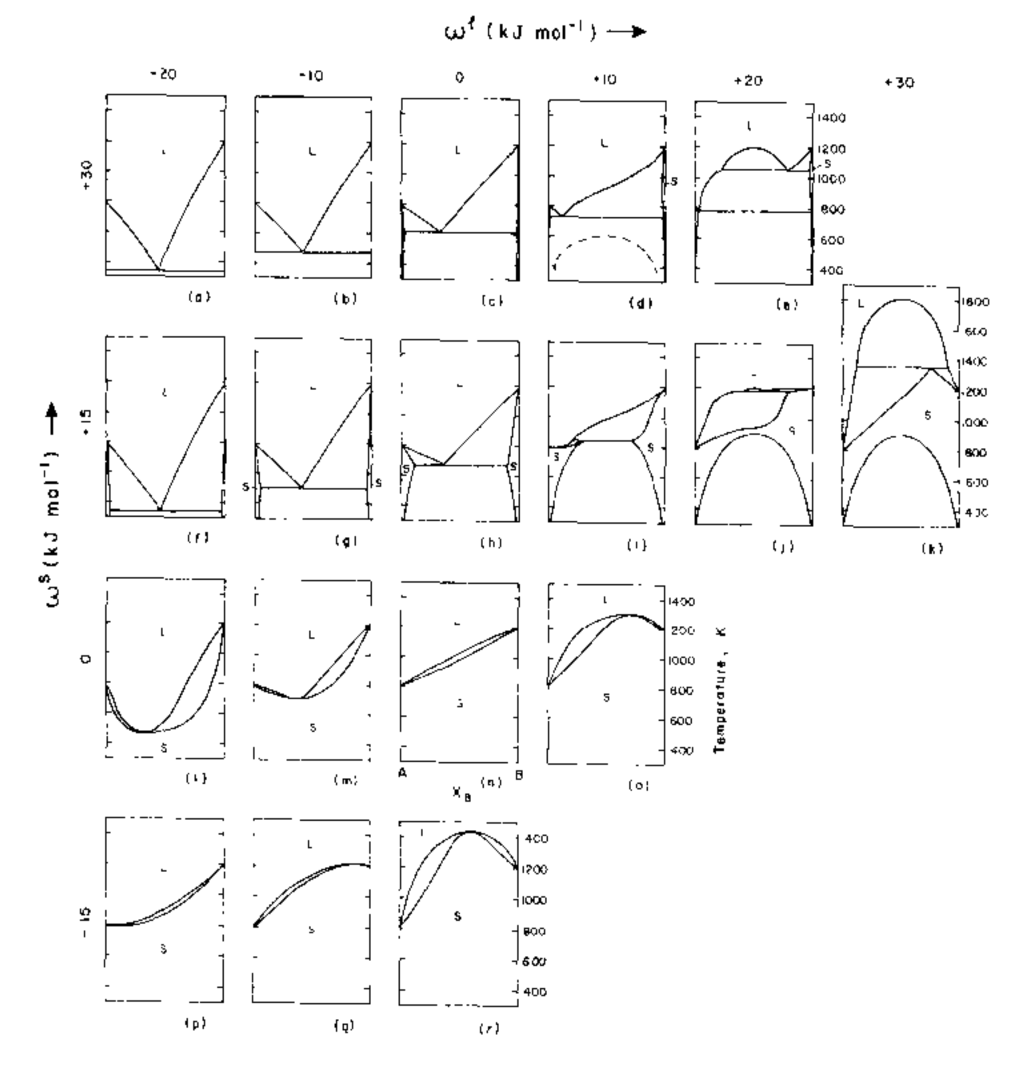


图1-14 A—B体系固液相为规则溶液时相图的拓扑变化。从(a—r)规则溶液参数ω^s和ω^l逐渐变化。A、B的熔点为800K和1200K。A和B的熔化熵均为10.0J/(mol·K)(Pelton和Thompson，1975)。(d)中的点划线为亚稳定液液相的互溶度区间(取自Pelton，1983)

$T^0_{f(A)}=800K$ 和 $T^0_{f(B)}=1200K$，A 和 B 的熔化熵均为 10J/(mol・K)（金属的典型值）。固、液相均为规则的且吉布斯能余量与 T 无关

$$g^{E(s)}=\omega^s X_A X_B \text{ 和 } g^{E(l)}=\omega^l X_A X_B$$

系统地改变参数 ω^s 和 ω^l，产生图 1-14 中的各幅相图。

(n) 幅中两相均为理想溶液。(a—r) 幅呈现出极大或极小值，根据 ($g^{E(l)}-g^{E(s)}$) 的符号和大小而定（参见 1.5.4 节）。(h) 图中，液相为理想溶液，但固相的正偏离导致了 1.5.6 节讨论的固固互溶区间。从 (h) 到 (c)，$g^{E(s)}$的增加导致互溶区间扩展，而 A 在固相 B 中的溶解度和 B 在固相 A 中的溶解度减小。(a—c) 幅显示液相负偏离导致液相相对稳定化，并伴随共晶温度降低。

通常所画的共晶相图其最大固相溶解度出现在共晶温度（图 1-13），然而，图 1-14 (d) 中 A 在富 B 固溶体中的最大溶解度却为 $T=950K$（而共晶温度为 720K）。这说明，即使对于简单的常规溶液，情况也并不总是这样的。

• p. 26 •

1.5.9 难溶性 偏晶

图 1-14 (e) 中，液相的正偏离导致了液液相的互溶区间。CaO—SiO_2 体系（图 1-15，Wu，1990）显示了这类相图的特征。设 $X_{SiO_2}=0.8$ 成分的液相自高温缓慢冷却。在 $T=1815$℃点，穿过互溶区的相界出现成分为 $X_{SiO_2}=0.97$ 的第二个液相。温度进一步降低，两液相的成分按各自的相界移动，直至 1692℃，富 CaO 的液相成分为 $X_{SiO_2}=0.74$ (A)。在任何温度下，两相的相对比例由杠杆定律决定。

• p. 27 •

1692℃时发生恒温偏晶反应

$$\text{B（液）}\rightarrow\text{A（液）}-SiO_2\text{（固）} \tag{1-79}$$

• p. 28 •

反应中温度保持为常数 1692℃且各项的成分也固定不变直至液相 B 耗尽。继续冷却，SiO_2 固相不断析出，与之平衡的液相成分按液相线变化：从 A 开始直至共晶点 E。

再回到图 1-14 (a)，此时液相的正偏离还没有大到足以产生难溶性，但确实使得液相线平缓，产生了不互溶的趋势。如果冷却速度足够快抑制了固相形核，便会出现所谓"亚稳态液液难溶区间"[图 1-14 (d)]。譬如 Na_2O—SiO_2 体系，平缓（或"s 形"）的 SiO_2 液相线预示着存在亚稳态难溶区，它在玻璃工艺中十分重要。

1.5.10 中间相

图 1-16d 为 Ag—Mg 相图（Hultgren 等，1973）。在大约 $X_{Mg}=0.5$ 点出现一个金属间相 β'。图 1-16 (a) 示意了这样的金属间相的吉布斯能曲线（$T=1050K$）。$g^{\beta'}$在 $X_{Mg}=0.5$ 附近最小值两侧迅速增大。结果 β'相仅出现在一个有限的成分区内。导致 $g^{\beta'}$呈现这一曲线形状的原因是：当 $X_{Ag}\approx X_{Mg}$时，稳定存在的是一种特别的晶体结构，其中 Ag 和 Mg 原子有选择地占据不同的位置。两条公切线 P_1Q_1 和 P_2Q_2 产生了两相区（β'＋液相）的一个极大值（虽然最大值非常接近 $X_{Mg}=0.5$，但热力学上并不要求极大值一定出现在这一点）。

在 Ag—Mg 体系（图 1-16）中，还存在另一个金属间相，ε 相。这一相与 471℃发生的包晶定常反应 ABC 有关。包晶温度的吉布斯能曲线的示意图为图 1-16c。图中还划出了 g^l，$g^{\beta'}$和 g^{E} 的公切线。

设一成分为 $X_{Mg}=0.7$ 的液态溶液自高温缓慢冷却。在正好高于 471℃的温度，成分为 C 的液相和成分为 A 的 β′相平衡，而在温度刚低于 471℃时，平衡的两相分别为 A 成分的 β′和 B 成分的 ε。冷却过程中，发生定常包晶反应：

$$液+\beta'（固）\rightarrow \varepsilon（固） \tag{1-80}$$

这个反应在 471℃等温进行，所出现的三相均具有固定的成分：A、B 和 C。对成分在 A、B 之间的所有合金，上述反应持续到液相耗尽为止，而对成分在 B 和 C 之间的所有合金，

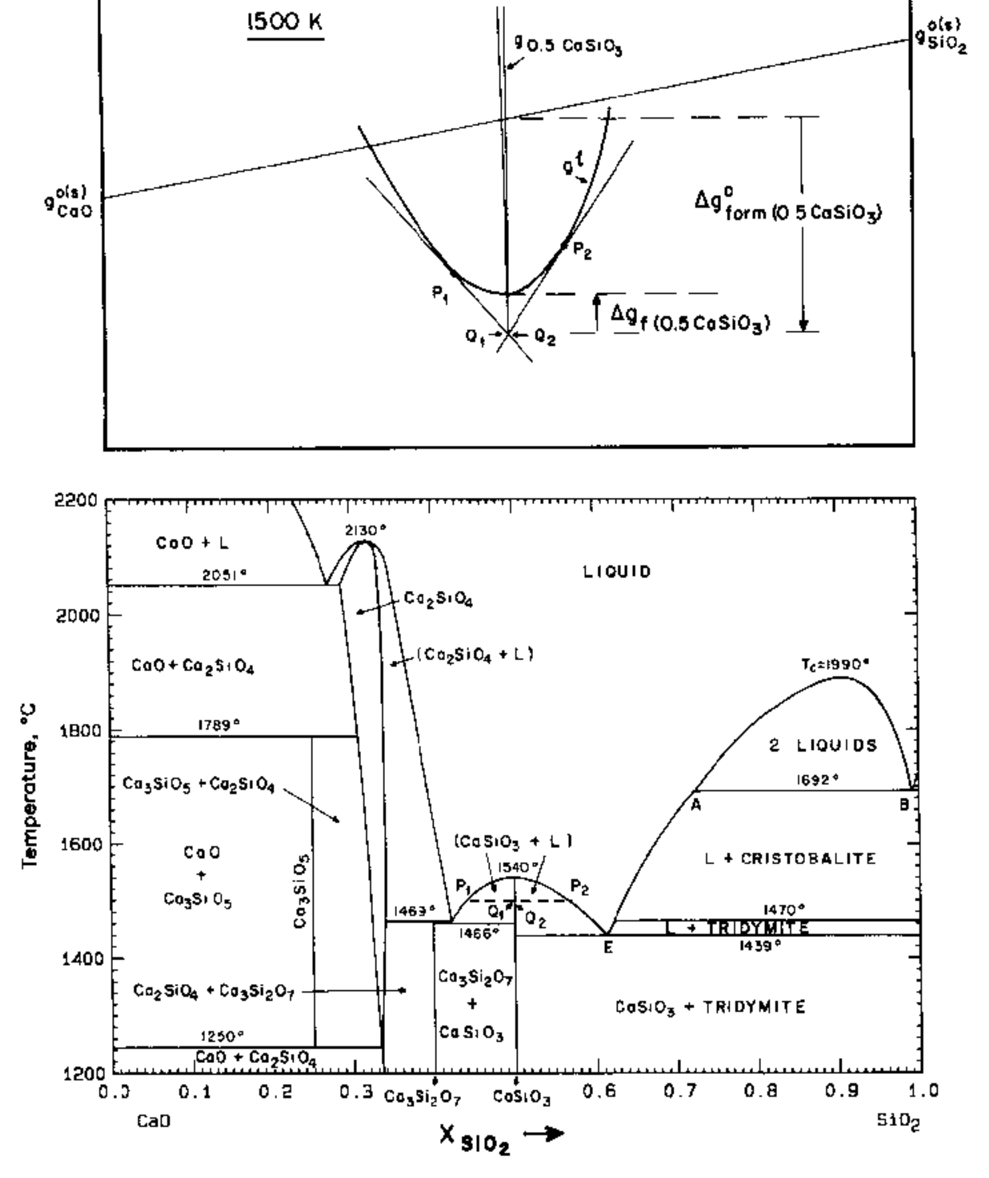


图 1-15　CaO—SiO_2 相图（Wu，1990）和 1500K 的吉布斯能曲线。
它显示了熔化吉布斯能和 $CaSiO_3$ 的形成之间的关系

β'相却是最先被耗尽的相。

包晶反应伴随着产物固相（如ε）在反应固相（如β'）的表面生成，而所形成的涂层将阻止反应固相和液相的进一步接触，因此，下一步的反应将大大地延迟，以保证达到平衡条件（通过异常慢的冷却）。

比起β'相的吉布斯自由能来［图 1-16 (a)］，ε相的吉布斯能曲线 g^{ϵ} 在最小值的两侧上升得更为迅速［图 1-16 (c)］。故而ε的单相区（有时也被称为计量化合物区或同质区）比β'相的更窄。

$CaO-SiO_2$ 体系的相图（图 1-15）中，画出了 1500℃的液相和 $CaSiO_3$ 相的吉布斯能曲线。$g_{0.5(CaSiO_3)}$ 在其最小值两侧的上升异常快。（为了与 1 摩尔 CaO 和 SiO_2 取当量，我们写下 0.5 摩尔的 $CaSiO_3$ 的吉布斯能 $g_{0.5(CaSiO_3)}$。）因此，公切线 P_1Q_1 和 P_2Q_2 的切点 Q_1 和 Q_2 几乎重合（并不完全重合），在相图上 $CaSiO_3$ 相的单相区非常窄（但不为 0）。图 1-15 中标记为（$CaSiO_3$＋液）的两相区是一个两相区的两侧，它在 1540℃点达到最大值，这与图 1-16d）中（β'＋液）两相区跨越一个极大值的情形相同。因为 $CaSiO_3$ 单相区是如此之窄，我们把 $CaSiO_3$ 认为是剂量化合物。对 CaO 和 SiO_2 的化学剂量 1∶1 的成分的任何偏离将导致吉布斯能的非常大的增加。

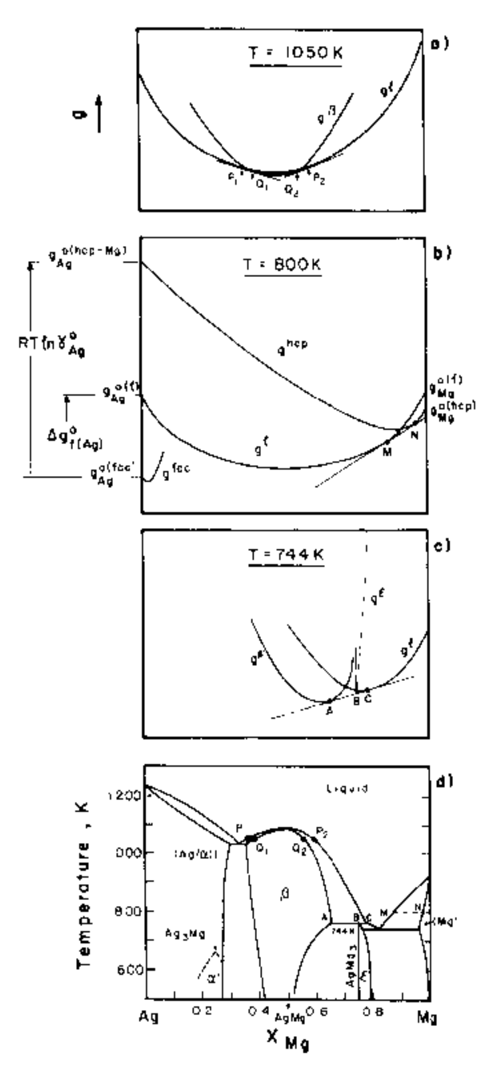


图 1-16　Ag—Mg 相图（取自 Hultgren 等，1973）和三个温度的吉布斯能

图 1-16 中的ε相以化学剂量的 $AgMg_3$ 为基。吉布斯能［图 1-16 (c)］在最小值的 Ag 一侧上升最快，而在 Mg 一侧次之，所以 Ag 在 $AgMg_3$ 几乎不溶，而多少溶一些 Mg。这种具有窄均相的相常被称为非化学剂量化合物。低温时，β'相区在 1∶1AgMg 成分区附近较窄，可以称之为化合物，但在高温，存在于如此之宽的成分区中的β'相能否被称为一个“化合物”是值得讨论的。

• p. 30 •

从图 1-15 可见，当 $CaSiO_3$ 加热至 1540℃时，$CaSiO_3$ 等温熔化为同成分的熔体。这样的化合物被称为同成分熔点或全同化合物。图 1-15 中化合物 Ca_2SiO_4 是同成分熔化。图 1-16 中的β'相在固液相线为最大的成分也是同成分熔化。

应当指出，对 $CaSiO_3$ 的同成分熔化点，由于它是两相区的最大值，此点两支液相线的斜率 dT/dX 为 0。

图 1-16 的 $AgMg_3$（ε）被称为不同成分熔化。当固相 $AgMg_3$ 加热到 471℃时，它等温熔化，进行包晶逆反应，生成成分为 C 的液相和成分为 A 的β'固相。

另一个非全同化合物的例子为 $Ca_3Si_2O_7$（图 1-15），它在包晶温度 1469℃时，不同成

分地生成液相和 Ca_2SiO_4 固相。

不全同化合物常常与包晶反应相联系（包晶一词源于希腊语，意为“间接地熔化”）。但反过来不一定正确，即：包晶不总是与金属间相相联系，如图 1-14c。

为了计算含有化学剂量比化合物的相图（如 $CaSiO_3$），一个好的近似是认为吉布斯能曲线（如 $g_{0.5(CaSiO_3)}$）的宽度为 0。所有需要计算的是 $g_{0.5(CaSiO_3)}$的最小值。这个值通常用此化合物的熔化吉布斯能表示为 $\Delta g^0_{f(0.5CaSiO_3)}$，或表示为该化合物根据化学反应：0.5CaO（sol）+0.5SiO_2 时的形成吉布斯能：$\Delta g^0_{f(0.5CaSiO_3)}$。这些量在图 1-15 中示意地说明。

1.5.11 有限互溶性 理想 Henrian 溶液

在 1.5.6 节中，MgO—CaO 相图（1-13）的二相（固相）区被视为互溶区间，即假设存在一条连续的 g^s 曲线。如果由于某种原因液相线被抑制的话，图 1-13 中的两条溶解度线在向上外推其轨迹时，将在某个临界点相遇。在此点之上是一个在整个成分区均保持为稳定的固相溶液。

像这样的描述仅当纯固相组元晶体结构相同时才是合理的。而对于 Ag—Mg 体系（图 1-16），一端固溶体为面心立方（Ag），另一端为密排六方（Mg），这种情形却不能画一条连续曲线。每一个固相必须具有各自的吉布斯能曲线。图 1-16（b）中示意的是 800K 的 h.c.p. Mg 相的吉布斯能曲线，其中 $g^{0(h.c.p.)}_{Mg}$和 $g^{0(f.c.c.)}_{Ag}$是纯 h.c.p. Mg 和 f.c.c. Ag 的标准摩尔吉布斯能，而 $g^{0(h.c.p.-Mg)}_{Ag}$是 h.c.p. Ag 在 h.c.p. Mg 相中的标准摩尔吉布斯能。

·p.31·

由于 Ag 在 h.c.p.（Mg）相中的溶解度是有限的，做一个合理的近似，将它描述为一个 Henrian 理想溶液，即：当溶质足够稀释时，近似认为 $g^E_{solute}=RT\ln\gamma_{solute}$；若 X_{solute}是一个小量，令 $\gamma_{solute}=\gamma^0_{solute}$，其中 γ^0_{solute}是 $X_{solute}=0$ 时的 Henrian 活度系数。因此，对足够稀的溶液，我们设 γ_{solute}与成分无关。从物理上讲，这意味着在很稀的溶液中，由于溶质原子相距较远，因而可以忽略其间的相互作用。所以，每每增加溶质原子对溶液余量吉布斯能的贡献是相同的：$g^E_{solute}=dG^E/dn_{solute}=$常数。

根据吉布斯-Duhem 方程（1-58），若 $dg^E_{solute}=0$ 有 $dg^E_{solvent}=0$，因此，在 Henrian 溶液中，γ_{solute}也是常数，且为无限稀时的值：$\gamma_{solvent}=1$，溶剂的行为是理想的。总之，对于稀溶液（$X_{solvent}=1$），有 Henry 定律

$$\gamma_{solvent}\approx 1$$

$$\gamma_{solute}\approx\gamma^0_{solute}=\text{constant} \qquad (1\text{-}81)$$

［对于非简单取代溶液，必须小心：只有当恰当地定义理想活度时（第 1.8 节），才能应用 Henry 定律］。

将 h.c.p.（Mg）相视为 Henrian 溶液，有

$$\begin{aligned} g^{h.c.p.} &= (X_{Ag}g^{0(f.c.c.)}_{Ag}+X_{Mg}g^{0(h.c.p.)}_{Mg})+RT\ (X_{Ag}\ln a_{Ag}+X_{Mg}\ln a_{Mg}) \\ &= (X_{Ag}g^{0(f.c.c.)}_{Ag}+X_{Mg}g^{0(h.c.p.)}_{Mg})+RT\ (X_{Ag}\ln\ (\gamma^0_{Ag}X_{Ag})\ +X_{Mg}\ln X_{Mg}) \end{aligned} \qquad (1\text{-}82)$$

式中，a_{Ag}和 γ^0_{Ag}是以纯 f.c.c. Ag 为标准态的 Ag 的活度和活度系数。合并同类项如下：

$$g^{h.c.p.}=\ [X_{Ag}\ (g^{0(f.c.c.)}_{Ag}+RT\ln\gamma^0_{Ag})\ +X_{Mg}g^{0(h.c.p.)}_{Mg}]\ +RT\ (X_{Ag}\ln X_{Ag}+X_{Mg}\ln X_{Mg}) \qquad (1\text{-}83)$$

因 γ^{0}_{Ag} 与温度无关，定义

$$g_{Ag}^{0(h.c.p.-Mg)} = (g_{Ag}^{0(f.c.c.)} + RT\ln\gamma^{0}_{Ag}) \tag{1-84}$$

根据式（1-83）和（1-84）可见，相对于 $g_{Mg}^{0(h.c.p.)}$ 和假想的标准态 $g_{Ag}^{0(h.c.p.-Mg)}$，h.c.p. 溶液为理想溶液。图 1-16（b）绘出了（1-83）和（1-84）式，可以看出 γ^{0}_{Ag} 变大，切点 N 向 Mg 的高成分点移动。即：当（$g_{Ag}^{0(h.c.p.-Mg)} - g_{Ag}^{0(f.c.c.)}$）越正，Ag 在 h.c.p.（Mg）中的溶解度降低。

必须强调：根据（1-84）定义的 $g_{Ag}^{0(h.c.p.-Mg)}$ 与溶剂有关，即 $g_{Ag}^{0(h.c.p.-Mg)}$ 与 Ag 在 h.c.p.（Cd）固溶体中的 $g_{Ag}^{0(h.c.p.-Cd)}$ 是不同的。

Henrian 活度系数通常表示为温度的函数

$$RT\ln\gamma^{0}_{i} = a - bT \tag{1-85}$$

其中 a 和 b 为常数。如果数据有限，可进一步假定：$b \approx 0$，$RT\ln\gamma^{0}_{i} \approx$ 常数。

1.5.12 二元相图的拓扑性质

• p. 32 •

任意组元数的各类相图均服从吉布斯相律。

考虑一个体系，有 C 个组元，P 个相处于平衡，由温度，总压力和每个相的成分表述其热力学状态。在这一含有 C 个组元的体系中，描述每一相的成分需要有 $C-1$ 个独立的摩尔分数（因 $\sum X_i = 1$）。因此，描述体系的总变量数为：$[P(C-1)+2]$。但在体系达到平衡时，要求所有组元在所有相中的化学势相等（1.4.2 节），即

$$g_i^{\alpha}(T,P,X_1^{\alpha},X_2^{\alpha},X_3^{\alpha},\cdots) = g_i^{\beta}(T,P,X_1^{\beta},X_2^{\beta},X_3^{\beta},\cdots) = g_i^{\gamma}(T,P,X_1^{\gamma},X_2^{\gamma},X_3^{\gamma},\cdots) = \cdots \tag{1-86}$$

式中，$g_i^{\alpha}(T, P, X_1^{\alpha}, X_2^{\alpha}, X_3^{\alpha}, \cdots)$ 是 i 组元在 α 相中的化学势，是温度 T、总压力 P 和 α 相中 $C-1$ 个摩尔组分的函数，共有 $C(P-1)$ 个独立的方程。

令 F 为变量数和方程数之差

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1)$$

$$F = C - P + 2 \tag{1-87}$$

这就是吉布斯相律。F 被称为自由度数或系统变量，它是完全描述体系热力学状态所必须的变量数。

二元温度成分相图是常压下（1atm）获得的，因而减少了一个自由度。由 $C=2$，对二元恒压 T-X 相图，相律为

$$F = 3 - P \tag{1-88}$$

二元相图包含单相和两相区。在单相区，$F=3-1=2$，温度和成分可独立变化，因而也称单相区为双变式。在两相区，$F=3-2=1$。若 T 为变量，两相成分由杠杆两端的点确定，因此，也称两相区为单变式。注意，在温度为 T 时，总成分可在整个两相区间变化，但总成分并非相律意义上的严格参数。做为自由度数目考虑的参数为各相的成分。

• p. 33 •

当二元体系中三相平衡时，$F=3-3=0$。因此，三相的成分以及 T 均是固定的。存在两类三相不变式：共晶型和包晶型（图 1-17）。令三相分别为 α，β 和 γ 相。其中，β 为居中之相，α，β 和 γ 可为固相、液相或气相。在共晶不变式中，体系冷却时发生下列恒

温定常反应：

$$\beta\rightarrow\alpha+\gamma \tag{1-89}$$

而对包晶不变式，则发生下列定常反应：

$$\alpha+\gamma\rightarrow\beta \tag{1-90}$$

共晶不变式的例子有：(1) 共晶：α=固态 1，β=液态，γ=固态 2，共晶反应为：$l\rightarrow s_1+s_2$；(图 1-13)。(2) 偏晶：α=液态 1，β=液态 2，γ=固态，偏晶反应为：$l_2\rightarrow l_1+s$；(3) 共析：α=固态 1，β=固态 2，γ=固态 3，共析反应为：$s_2\rightarrow s_1+s_3$；(4) 解晶 (catatectics)：α=液态 1，β=固态 1，γ=固态 2，解晶反应为：$s_1\rightarrow l+s_2$。

包晶不变式的例子有：(1) 包晶：α=液态 1，β=固态 1，γ=固态 2，包晶反应为：$l+s_2\rightarrow s_1$；(图 1-16)，(2) 合晶：α=液态 1，β=固态，γ=液态 2，合晶反应为：$l_1+l_2\rightarrow s$，(图 1-14k)，(3) 合析：α=固态 1，β=固态 2，γ=固态 3，合析反应为：$s_1+s_3\rightarrow s_2$。

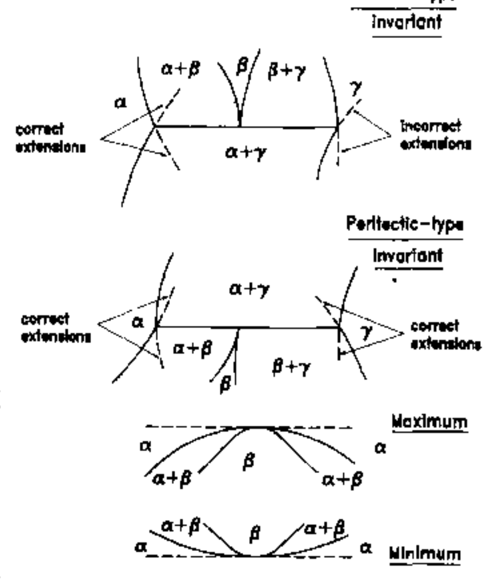


图 1-17 二元相图的拓扑单元。同时显示了其构造的方法

应用于二元相图不变式的一个重要的构造规则示意于图 1-17。此规则为延伸规则，它指出：不变式中，两相区的一条相界的延伸只能伸向相邻的两相区，而不能伸向单相区。图 1-17 画出了正确和错误的构造。为了理解为什么“不正确延伸”是不对的，考虑到 (α+γ) 的相界线是吉布斯能公切线决定的 γ 相与 α 相平衡的相成分，由于没有理由导致不变温度的吉布斯能曲线及其微分不连续变化，故 (α+γ) 相界的延伸线也代表了 γ 相与 α 相平衡的相成分。因此，这些线延伸到标记为 γ 相的单相区是不合理的。

二元相图的两相区可以终止于：(1) 纯组元轴上的纯组元的转变点；(2) 互溶区间的临界点；(3) 不变点。两相区也可显示出最大和最小值。这种情况下，两条相界线必须在同一点通过它们的最大值或最小值 (图 1-17)。

至此，我们讨论了所有的关于二元相图构造的拓扑单元。二元合金相图通常具有若干个这些单元。作为一个例子，请看图 1-18 所示的 Fe—Mo 相图 (Kubaschewski，1982)。相图中的不变式分别是：1540，1488，和 1450℃的包晶反应，1235℃和 1200℃的共析反应；1370 和 950℃的合析反应。(液—γ) 两相区在 $X_{Mo}=0.2$ 通过极小值。

在 910℃和 1390℃之间是一个两相 (α+γ) γ 环。纯铁 Fe 在这两个温度之间是 f.c.cγ 相，而高于或低于此温度时为 b.c.c.α 相。然而，Mo 在 b.c.c. 结构中的溶解度要比 f.c.c. 结构中的大，即：$g_{Mo}^{0(b.c.c.-Fe)}<g_{Mo}^{0(f.c.c.-Fe)}$ (见 1.5.11 节)。因此，略加入 Mo 可使 b.c.c. 结构稳定。

• p. 34 •

在 CaO—SiO_2 相图 (图 1-15) 中，我们看到的共晶反应在 1439℃、1466℃和 2051℃；偏晶反应在 1692℃；包晶反应在 1469℃。化合物 Ca_3SiO_5 当加热到 1789℃时，通过包析反应分解为 CaO，和 Ca_2SiO_4；当冷却至 1250℃时，通过共析反应分解为 CaO 和 Ca_2SiO_4。在 2130 和 1540℃观察到最大值。在 1470℃，有一个不变式，是 SiO_2 从鳞石英→方石英

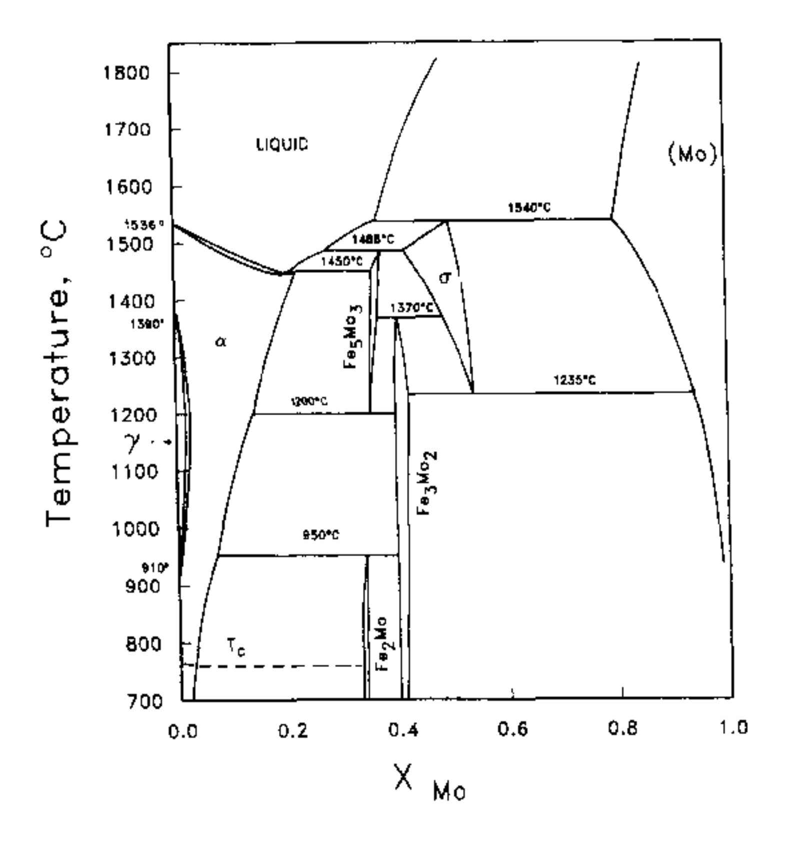


图 1-18 Fe—Mo 相图（Kubaschewsk，1982）

的转变。这一反应或是包晶反应，或是解晶反应，依 CaO 在鳞石英和方石英中的相对溶解度而定。两溶解度很小，尚未确定。

1.6 热力学在相图分析中的应用

1.6.1 热力学 相图优化

近年来，由于在溶液模型、数值方法和计算机软件等方面所取得的进展，使得人们能够定量地应用热力学分析相图。目前，对大量的体系，可以同时完成对现存相图测量和热力学数据（量热数据，活度测量等等）的判定性评估。评估的根据是得到各相吉布斯能的优化方程，它能够最好地表达所有这些数据，而且这些方程与热力学原理及溶液的理论是一致的。

• p. 35 •

通过这些热力学方程可计算出相图，所以，这些自洽的方程组描述了所有的热力学性质和相图。这个方法大大地减少了为描述整个体系所需的实验数据量。所有的数据都可以得到自洽的检验。这些数据可以更准确地内推和外推，因而能够计算出亚稳态的相界。利用少量的系数组便可表示并存储所有的热力学数据和相图。

最后，也是最重要的是我们有可能利用二元子系统的、业已经过检验的参数估算三元和多元体系的热力学性质和相图（第 1.9.6 节和 1.11 节）。在建立多元体系的数据库的过程中，二元体系的分析是第一步，也是最重要的一步。

1.6.2 余量性质的多项式展开

为了将余量热力学性质表示为组分和温度的函数需要一些经验方程。对许多简单的二元取代溶液来讲，将余量焓和余量熵展开为组元的摩尔分数的多项式是一个好的近似：

$$h^{E}=X_{A}X_{B}\ (h_{0}+h_{1}\ (X_{B}-X_{A})\ +h_{2}\ (X_{B}-X_{A})^{2}+h_{3}\ (X_{B}-X_{A})^{3}+\cdots)\qquad(1\text{-}91)$$

$$s^{E}=X_{A}X_{B}\ (s_{0}+s_{1}\ (X_{B}-X_{A})\ +s_{2}\ (X_{B}-X_{A})^{2}+s_{3}\ (X_{B}-X_{A})^{3}+\cdots)\qquad(1\text{-}92)$$

式中，h_i 和 s_i 为经验系数。对一给定体系，为表达体系的数据，需要同样数目的系数。对大多数体系，假设这些系数（h_i 和 s_i）与温度无关是可以接受的近似。

若展开式展开到第一项，则

$$g^{E}=h^{E}-Ts^{E}=X_{A}X_{B}\ (h_{0}-Ts_{0})\qquad(1\text{-}93)$$

此式为 1.5.7 节所讨论的常规溶液方程。因此，多项式表示可看成是常规溶液理论的推广。像（1-91）和（1-92）式一样依成分变量（X_B-X_A）展开的多项式称为 Redlich-Kister 形式展开。其它等价的多项式展开，如正交 Legendre 多项式，其讨论见 Pelton 和 Bale（1986）。

将（1-91）和（1-92）式微分并代入式（1-57），得到下列部分余量焓和部分余量熵

$$h_{A}^{E}=X_{B}^{2}\sum_{i=0}h_{i}\ [\ (X_{B}-X_{A})^{i}-2iX_{A}\ (X_{B}-X_{A})^{i-1}]\qquad(1\text{-}94)$$

$$h_{B}^{E}=X_{A}^{2}\sum_{i=0}h_{i}\ [\ (X_{B}-X_{A})^{i}+2iX_{B}\ (X_{B}-X_{A})^{i-1}]\qquad(1\text{-}95)$$

$$s_{A}^{E}=X_{B}^{2}\sum_{i=0}S_{i}\ [\ (X_{B}-X_{A})^{i}-2iX_{A}\ (X_{B}-X_{A})^{i-1}]\qquad(1\text{-}96)$$

$$s_{B}^{E}=X_{A}^{2}\sum_{i=0}s_{i}\ [\ (X_{B}-X_{A})^{i}+2iX_{B}\ (X_{B}-X_{A})^{i-1}]\qquad(1\text{-}97)$$

部分余量吉布斯能 g_i^E 由式（1-54）得出。

根据常规溶液理论，方程(1-91)和(1-92)是一个合适于大多数与理想模型相去不远的简单取代溶液的热力学表达式。对一些例外的情况，需要更复杂的模型(第 1.8 节)。

• p. 36 •

1.6.3 最小二乘法优化

式（1-91），(1-92）和（1-94）—（1-97）是关于系数的线性方程。利用这些方程，全部的积分和（部分）微分余量性质（g^E，h^E，s^E，g_i^E，h_i^E，s_i^E）均可表示为一个系数集合｛h_i，s_i｝的线性方程。因此，我们可以在同一线性最小二乘优化中包含进所有可以利用的实验数据。细节的讨论见 Bale 和 Pelton（1983），Lukas 等（1977）和 Dorner 等（1980）。

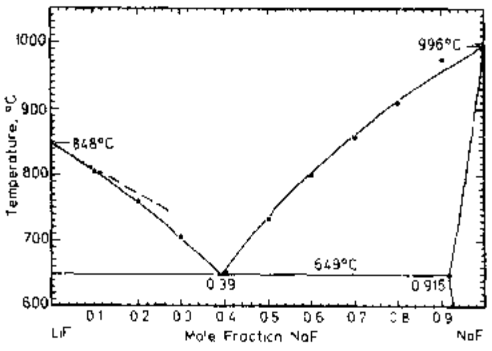


图 1-19 根据优化的热力学参数计算的 LiF—NaF 相图(sangster 和 Pelton，1987)。实验点取自 Holn (1965)。虚线为忽略固相溶解度时，液相线的理论极限斜率

最好用下述例子来说明热力学/相图耦合分析的方法。

图 1-19 是 LiF—NaF 体系的相图，图中还显示了测量的数据点（Holm，1965)。各纯组元

的熔化吉布斯能为

$$\Delta g_{f}^{0}=\Delta h_{f(T_f)}^{0}\ (1-T/T_f)\ +\int_{T_f}^{T}(c_p^l-c_p^s)\ (1-1/T)\ dT \qquad (1\text{-}98)$$

式中，$\Delta h_{f(T_f)}^{0}$为熔点 T_f 的熔化焓，c_p^l 和 c_p^s 为纯液相和固相的热容。下述值取自 Barin 等，(1977)：

$$\Delta g_{f(LiF)}^{0}=14.518+128.435T+8.709\times10^{-3}T^2-21.494T\ln T-2.65\times10^5T^{-1}\ \text{J/mol} \qquad (1\text{-}99)$$

$$\Delta g_{f(NaF)}^{0}=10.847+156.584T+4.950\times10^{-3}T^2-23.978T\ln T-1.07\times10^5T^{-1}\ \text{J/mol} \qquad (1\text{-}100)$$

沿固、液相线的热力学性质是通过像（1-66）和（1-67）的方程联系起来的。令理想活度等于摩尔分数

$$RT\ln X_i^l-RT\ln X_i^s+g_i^{E(l)}-g_i^{E(s)}=-\Delta g_{f(i)}^{0} \qquad (1\text{-}101)$$

式中，i=LiF 或 NaF。沿富 LiF 的液相线，液相基本上是与纯 LiF 固体相平衡，因而，$X_{LiF}^{s}=1$，$g_{LiF}^{E(s)}=0$。(1-101) 式化为

$$RT\ln X_{LiF}^{l}+g_{LiF}^{E(l)}=-\Delta g_{f(LiF)}^{0} \qquad (1\text{-}102)$$

根据液相线上 X_{LiF}^{l}的实验值和关于 $\Delta g_{f(LiF)}^{0}$的方程 (1-99)，由 (1-102) 式可计算得测量点的 $g_{LiF}^{E(l)}$值。

沿富 NaF 的固相线，由于固溶体的主要成分为 NaF，故假设为 Henrian 溶液（1.5.11节），即对溶剂，$g_{LiF}^{E(s)}=0$。故（1-101）式变为

$$RT\ln X_{NaF}^{(l)}-RT\ln X_{NaF}^{(s)}+g_{NaF}^{E(l)}=-\Delta g_{f(NaF)}^{0} \qquad (1\text{-}103)$$

根据实验的液相线和固相线成分，结合（1-101）式的熔化吉布斯能，由（1-103）式可计算出测量液相线点处的 $g_{LiF}^{E(l)}$值。

• p. 37 •

最后，液相的混合焓 h^E，是 Heng 和 Kleppa（1976）用量热法测量的。

在最小二乘法优化中，利用这些数据，得到下述关于液态的表达式（Sangster 和 Pelten，1987）：

$$h^{E(l)}=X_{LiF}X_{NaF}\ (-7381+184\ (X_{NaF}-X_{LiF}))\ \text{J/mol} \qquad (1\text{-}104)$$

$$s^{E(l)}=X_{LiF}X_{NaF}\ (-2.169-0.562\ (X_{NaF}-X_{LiF}))\ \text{J/mol} \qquad (1\text{-}105)$$

根据上两式，可计算液相的所有其它的积分和偏微分性质。

对富 NaF 的 Henrian 固溶体，Holm（1965）测量了共晶温度点的 LiF 的溶解度：与富 NaF 固体相平衡的是纯 LiF，即以纯 LiF 固态为标准态的 $a_{LiF}=1$。饱和 Henrian 溶液

$$a_{LiF}=\gamma_{LiF}^{0}X_{LiF}=\gamma_{LiF}^{0}\ (1-0.915)\ =1$$

故 649℃时富 NaF 固溶体的 Henrian 活度系数 $\gamma_{LiF}^{0}=11.76$。由于没有其它温度的溶解度数据，我们设

$$RT\ln\gamma_{LiF}^{0}X_{LiF}=R\ (922)\ \ln\ (11.76)\ =18900\text{J/mol}=\text{constant} \qquad (1\text{-}106)$$

利用（1-84）式的记法

$$g_{LiF}^{0(s,NaF)}=g_{LiF}^{0(s)}+18900\text{J/mol} \qquad (1\text{-}107)$$

式中，$g_{LiF}^{0(s)}$是固相 LiF 的标准吉布斯能，$g_{LiF}^{0(s,NaF)}$是 LiF 溶解于 NaF 的理想标准吉布斯能。

图 1-19 是根据(1-99)—(1-106)式计算的相图。LiF—NaF 体系的详细讨论见 Sangster 和 Pelton (1987)。

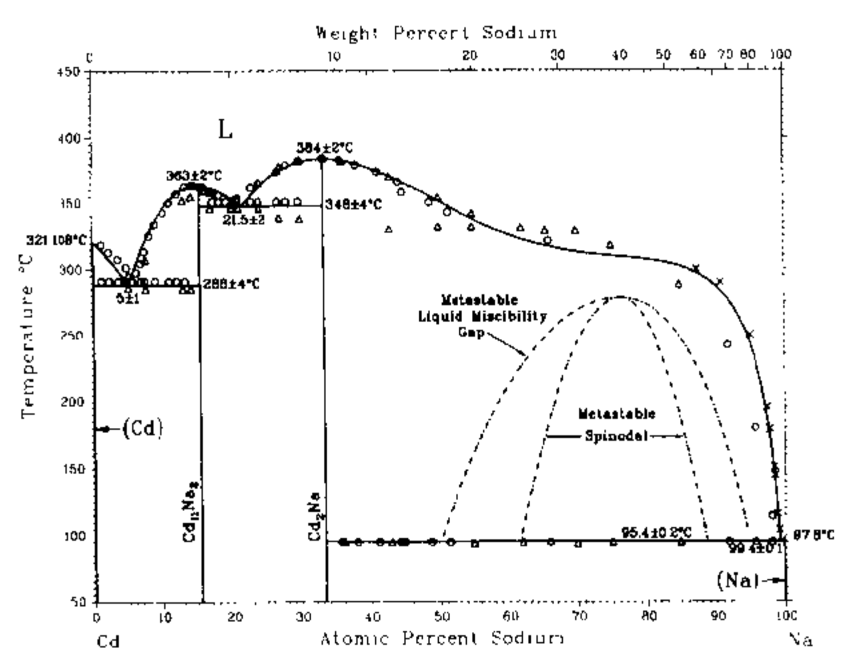


图 1-20　根据优化的热力学参数计算的 Cd—Na 相图

(取自 Pelton, 1988a)

○ Kurnakow 和 Kusnetzov Δ Mathewson(1906)× Weeks 和 Davies(1964)

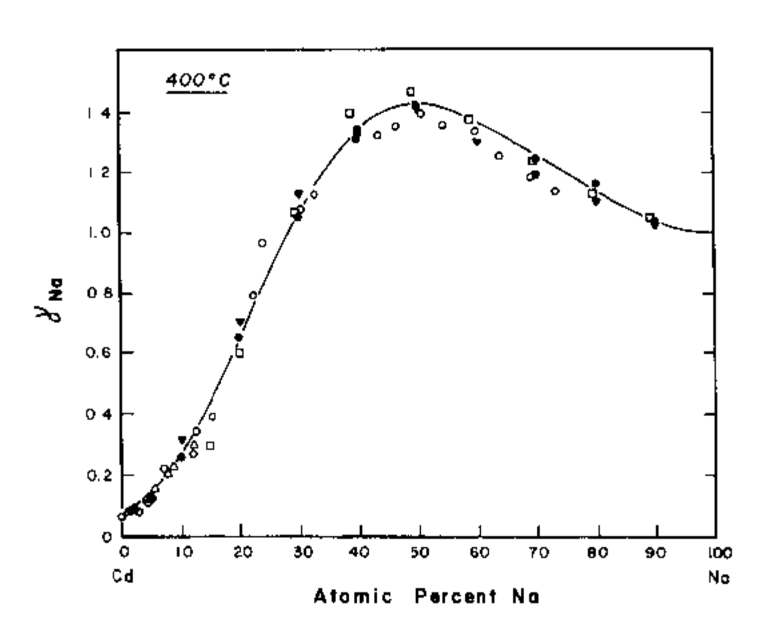


图 1-21　Na 在 Cd—Na 液态合金中的活度系数 (400℃)。

曲线是优化的热力学参数计算的结果 [取自 Pelton (1988a)

Haffe (1940)] ● Lantratov 和 Mikhailova (1971);

△ Maiorova 等 (1976); ▼ Alavyshev 和 Morachevskii (1957);

○ Bartlett 等 (1970)

作为热力学/相图优化的第二个例子，考虑Cd—Na体系。图1-20为Cd—Na相图，图中还给出了几位作者的实验数据 (Mathewson，1906；Kurnakov和Kusnetzow，1907；Weeks和Davies，1964)。

根据合金成分电池的电动势测量，得到了Na在液态合金中的活度系数，400℃的数据显示在图1-21中。由温度关系：$g^{E}_{Na}=RT\ln\gamma_{Na}$，和式 (1-54) 得到Na在液态中的部分焓，结果表示在图1-22中。液相的h^{E}也用差热法测得 [Kleinstuber (1961)]。同时将这些热力学数据进行优化 (Pelton1988a) 得到液态的h^{E}和s^{E}的表达式

$$h^{E(l)}=X_{Cd}X_{Na}(-12508+20316(X_{Na}-X_{Cd})-8714(X_{Na}-X_{Cd})^{2})\text{J/mol} \quad (1\text{-}108)$$

$$s^{E(l)}=X_{Cd}X_{Na}(-15.452+15.186(X_{Na}-X_{Cd})-10.062(X_{Na}-X_{Cd})^{2}-1.122(X_{Na}-X_{Cd})^{3})\text{J/mol} \quad (1\text{-}109)$$

(1-108) 式重新生成了200J/mol内的差热分析数据，用 (1-54)，(1-60)，(1-95) 和 (1-97) 式计算出h^{E}_{Na}和γ_{Na}。计算曲线与实验值的比较见图1-21和1-22。

对两个化合物，计算熔化的吉布斯能 (Pelton，1988a) 以最好地再现测量的相图：

$$\Delta g^{0}_{f(1/3Cd_{11}Na_{2})}=6816-10.0724T\text{J/g-atom} \quad (1\text{-}110)$$

$$\Delta g^{0}_{f(1/3Cd_{2}Na)}=8368-12.737T\text{J/g-atom} \quad (1\text{-}111)$$

6816和8368J/g-atom这一优化的熔化焓在误差范围内与测量值6987和7878J/g-atom一致 (Roos，1916) (图1-15给出了化合物熔化吉布斯能与相图的关系)。

图1-20所示相图是根据方程 (1-108)—(1-111) 和Chase (1983) 文献给出的Cd和Na的熔化吉布斯能计算出来的。关于Cd—Na体系的仔细分析见Pelton (1988a)。

• p. 39 •

由此可见，一组简单的方程组可以同时和自洽地描述二元体系的所有热力学性质和相图。

1.6.4 亚稳态相界的计算

在刚讨论过的Cd—Na相图中，液相对理想混合的偏离为正，即：$g^{E(l)}>0$。这个事实通过图1-20中很平缓的液相线也有所反映 (参考1.5.9节的讨论)。

通过简单地在计算中排除任何固相，便能计算出亚稳液相的互溶区间和失稳分解曲线 (1.5.5节)，见图1-20。这些曲线对快速冷却得到金属玻璃是十分重要的。

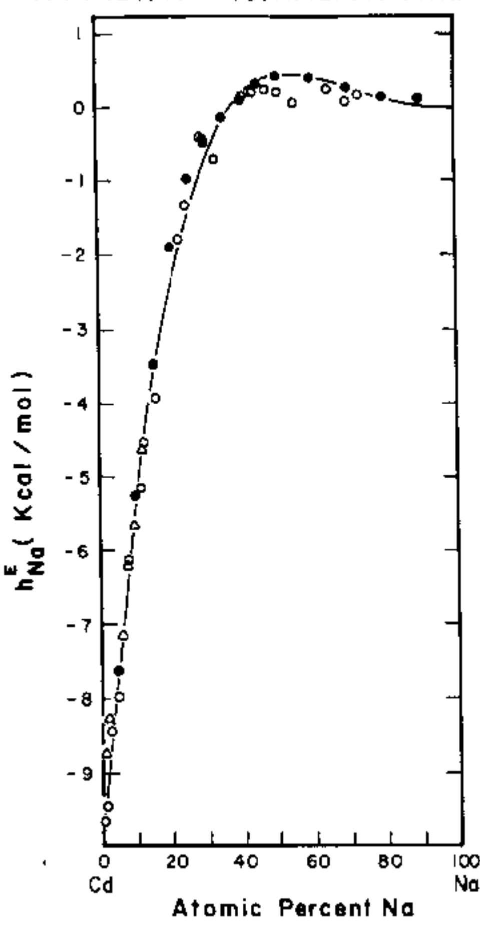


图1-22 Na在液态Cd—Na合金中的部分余量焓。曲线是由优化的热力学参数计算的值 (Pelton，1988a)

● Lantratov和Mikhailova (1971)；

△ Maiorova等 (1976)；

○ Bartlett等 (1970)

对其它类型的亚稳态相界，如液相线延伸至共晶点以下，也可采用同样的方法在计算中排除一至若干个相，通过热力学计算得到。

1.7 化学势 成分相图

本节中，我们将讨论材料科学中十分有用的另一类相图。

• p. 40 •

图 1-23 是一个 1600K 时 Co—Ni—O 体系的化学势-成分相图。(Pelton and Thompson，1975) 这是一个平衡氧压，$\log p_{O_2}$和金属比 $\xi=n_{Ni}/(n_{Co}+n_{Ni})$（其中 $n_i=i$ 组元的摩尔数）所作的等温图。在这些条件下，系统存在两相：低氧压 p_{O_2}下稳定的固相合金，高氧压下稳定的 CoO 和 NiO 的固溶体。例如点 a 表示 1600K 时纯 Co 和纯 CoO 相平衡时的 p_{O_2}。在两个单相区之间为两相（合金＋氧化物）区。在 Cd 线上 c 和 d 之间的任何成分点，均出现两相：一相为 d 成分的合金，另一相为 e 成分的氧化物。与二元 T-X 相图一样，可应用杠杆定律。

也就是说，从拓扑学讲，此类相图与 T-X 相图是相似的。

• p. 41 •

另一个例子是 1573.15K 的 Fe—Cr—O 体系的相图（图 1-24，Pelton 和 Schmalzrid，1973)。我们再次看到，它遵从与 T-X 相图一样的构造规则。三相平衡为“共晶”型或“包晶”型不变式。例如，在 $\log p_{O_2}=-10.7$ 点，平衡的三相：γ 合金，魏氏体和尖晶石的金属比 ξ 分别固定为：<0.01，0.06 和 0.50。至此，相图的意义即一目了然了。

图 1-23 显示了热力学性质和相图之间的关系。其中上图为 1600K，$\log p_{O_2}=-7.36$ 为常数时合金和氧化物溶液的吉布斯能曲线，Δg_{CoO}是 $\log p_{O_2}=-7.36$ 时 CoO 的形成吉布斯能

$$\text{Co (s)} + 1/2\text{O}_2 = \text{CoO (s)} \tag{1-112}$$

$$\Delta g=\Delta g^0-1/2RT\ln p_{O_2} \tag{1-113}$$

式中，Δg^0 为 (1-112) 的标准吉布斯能变化，Δg_{NiO}可类似地定义。在 1600K，$\log p_{O_2}=$ 7.36 时，$\Delta g_{CoO}<0$，故 Co 将氧化，而 $\Delta g_{NiO}>0$，所以纯 Ni 不会氧化。

图 1-23 中的 Δg_m^{alloy} 和 Δg_m^{oxide} 是两个溶液的混合吉布斯能。在这个例子中，两个均为几乎理想的溶液。

用公切线的方法（图 1-23）使体系的总吉布斯能最小。随 $\log p_{O_2}$等温变化，Δg_{CoO}和 Δg_{NiO}根据方程（1-113）变化，并得到相图。显而易见，它与二元 T 成分相图 1-7 是类似的。

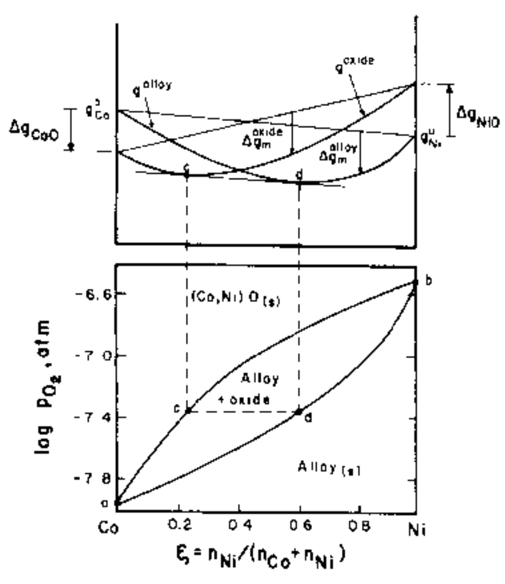


图 1-23 $T=1600$K 的 $\log p_{O_2}$与金属摩尔比的相图（取自 Pelton 和 Thompson，1975)。上图显示了 p_{O_2}固定时的公切线构造法

利用优化的热力学表达式可以计算出化

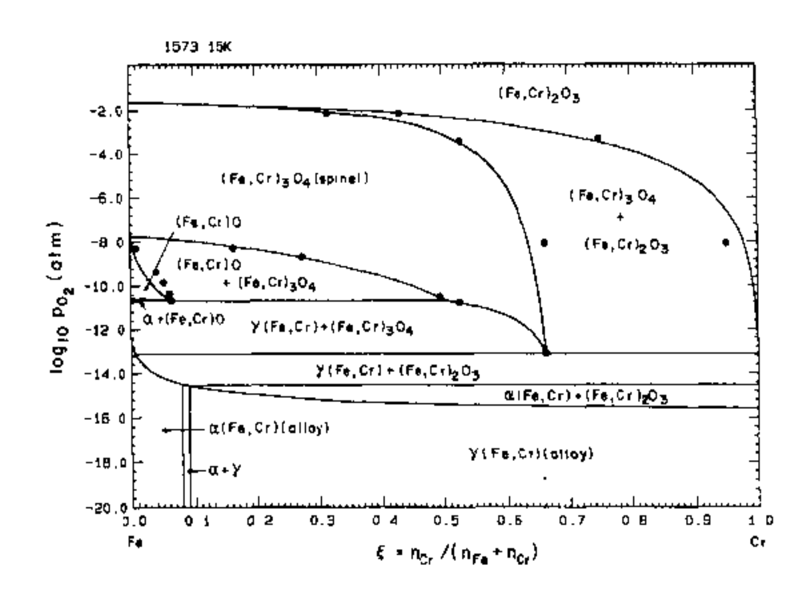


图 1-24　1573.15K 时，Fe—Cr—O 体系的 $\log p_{O_2}$-金属摩尔比相图

［取自 Pelton 和 Schmalzried（1973）；实验点取自 Katsura 和 Muan（1964）］

学势-成分相图，所采用的算法与计算二元 T-X 相图的算法完全相同。这种方法特别有用，因为利用一个热力学参数集合可产生各种温度下的化学势-成分相图。

反过来，固定 p_{O_2} 而改变 T，则可产生图 1-25 一样的相图。同样地，它们服从同一拓扑构造规则。进一步的讨论见 Pelton 和 Schmalzried（1973），以及 Pelton 和 Thompson（1975）。

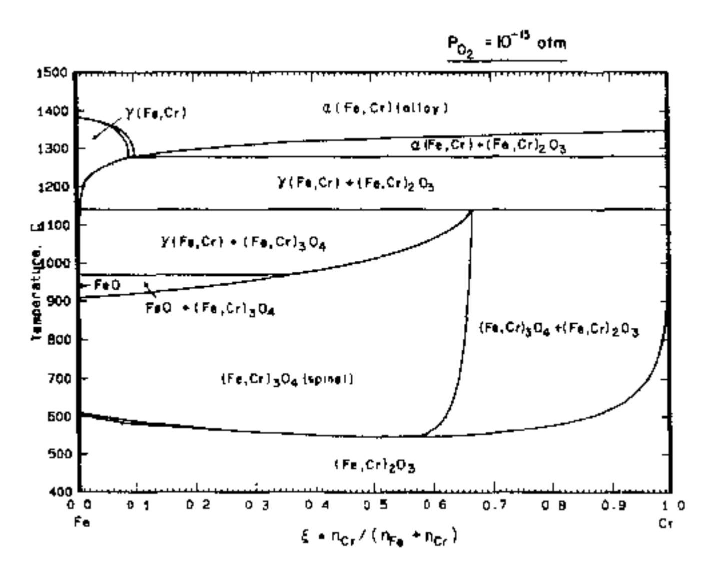


图 1-25　$p_{O_2}=10^{-15}$atm 为常数时，计算出的

Fe—Cr—O 的温度与金属摩尔比的相图

化学势-成分相图对于包含两种金属，A 和 B 及一种非金属 X（如 S，Cl，As 等）的 A—B—X 的体系非常有用。若某一组元的化学势保持为常数，如 p_{SO_2} 或 p_{O_2} 固定，我们还可以构造出 4 组元（如 A—B—S—O）体系的相图。图 1-26 是其中一个例子；相图 $T=$

1273.15K，$p_{SO_2}=10^{-7}$atm，体系是 Fe—Cr—S—O。根据气相平衡常数：

$$1/2S_2+O_2=SO_2; \qquad (1\text{-}114)$$

$$\log K=\log p_{SO_2}-\log p_{O_2}-1/2\log p_{S_2}$$

可见，当 $\log p_{SO_2}$ 一定时，$\log p_{S_2}$ 随 $\log p_{O_2}$ 线性变化。因此，图 1-26 同时也是 $\log p_{S_2}$ 与 ξ 的相图。

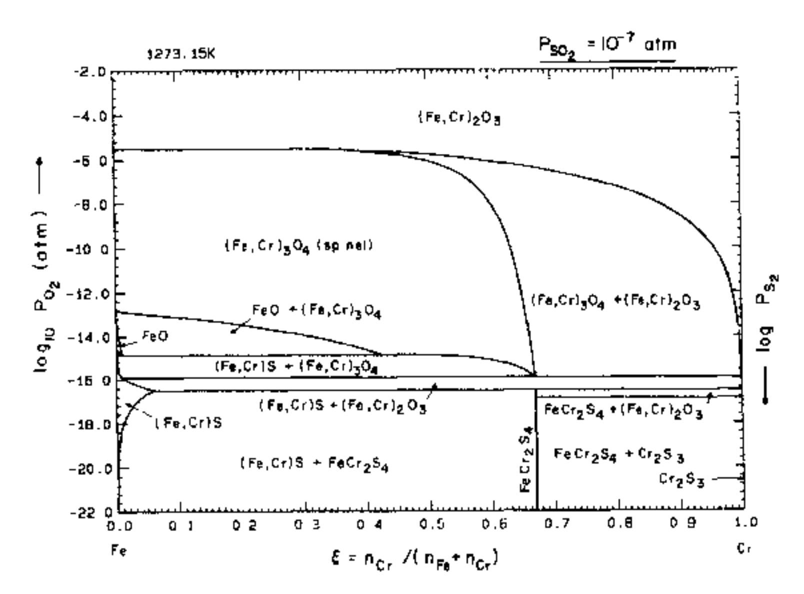


图 1-26 计算出的 Fe—Cr—S—O 体系的 $\log p_{O_2}$—ξ 相图。

$T=1273.15$K，$p_{SO_2}=10^{-7}$atm

在相图上端，$\log p_{O_2}$ 大而 $\log p_{S_2}$ 小，可观察到氧化物相。反之，相图底端稳定的是硫化物。中间区域出现的相取决于 p_{SO_2} 的值。还会出现氧硫化物（如硫酸盐）。

这类相图很多，例如图 1-27，$\log p_{S_2}$ 保持不变，$\log p_{O_2}$ 变化。此外，还有 A—B—S—O 体系，p_{O_2} 和 p_{SO_2} 为常数时的 T-ξ 相图；A—B—C—O 体系，T 和 p_{CO} 为常数时的 a_c-ξ 相图，等等。根据热力学参数进行计算可以得到这类相图的任何截面。由于这类相图拓扑上是等价的，因此，同样的计算程序对所有情形都适用。

• p. 44 •

图 1-28 示意了这些相图的热力学起源。对 A—B—S—O 体系，T 和 p_{SO_2} 一定时，一个 $\log p_{S_2}$-ξ 的相图示意在图 1-28 的下图。为了表达方便，取的两相分别为单硫化物固溶体和硫酸盐固溶体。上图为给定 $\log p_{S_2}$ 的吉布斯能曲线。

Δg_{AS}，Δg_{ASO_4}，Δg_{BS} 和 Δg_{BSO_4} 是这些化合物形成的吉布斯能。因 p_{SO_2} 为常数，$\log p_{S_2}$ 为一坐标轴，根据 SO_2 和 S_2 写出生成反应，如

$$A+2SO_2=ASO_4+1/2S_2 \qquad (1\text{-}115)$$

$$\Delta g_{ASO_4}=\Delta g^0_{ASO_4}-2RT\ln p_{SO_2}+(1/2)RT\ln p_{SO_2}$$

$$A+1/2S_2=AS$$

$$\Delta g_{AS}=\Delta g^0_{AS}-1/2\ln p_{S_2} \qquad (1\text{-}116)$$

再次应用公切线法定出体系总吉布斯能的最小值，改变 p_{S_2}，固定 T 和 p_{SO_2}，根据公切线

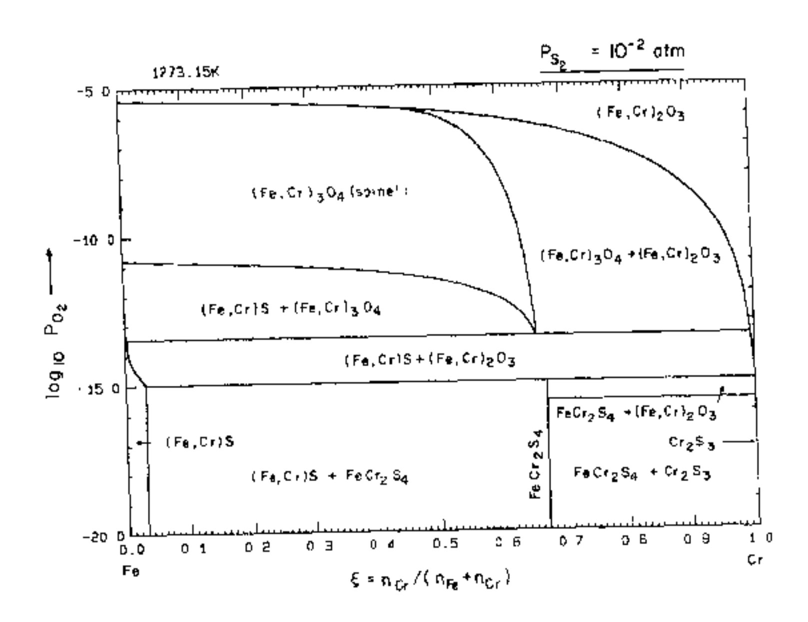


图 1-27 $T=1273.15$K 和 $p_{S_2}=10^{-2}$atm 时 Fe—Cr—S—O 体系的 $\log p_{O_2}$和金属摩尔比相图

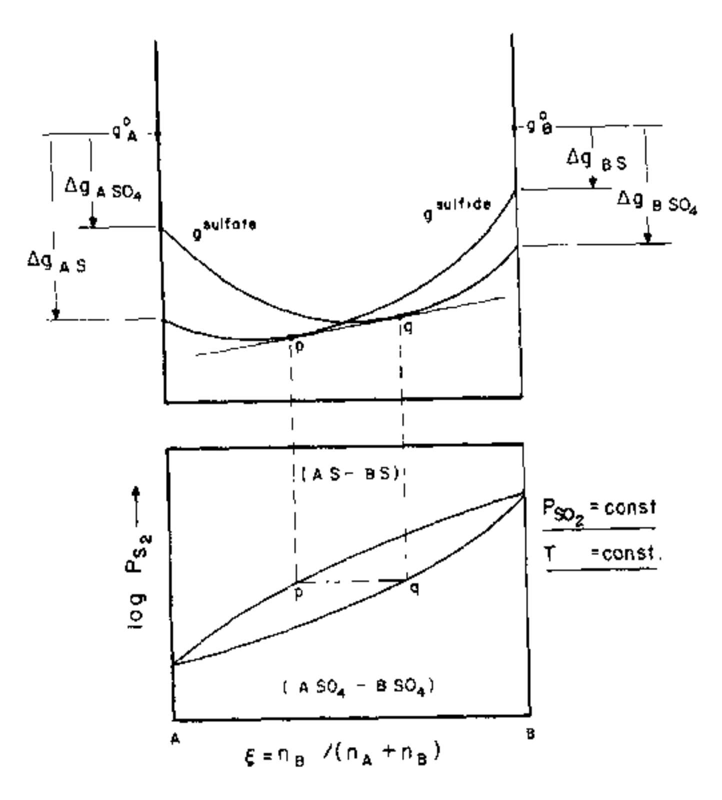


图 1-28 T 和 p_{SO_2}一定时，M$_1$—M$_2$—S—O 体系的 $\log p_{S_2}$-金属摩尔比的相图。上图示意的是公切线构造的切点绘制出所需相图。

化学势-成分相图在热腐蚀、化学气相沉积、焙烧等材料加工制备过程中有很重要的应用。他们使得复杂的相平衡能够简单明了地显示出来。图 1-29 所示 Fe—Ti—O 体系的

相图（Sticher 和 Schmalzrid，1976）是这方面的一个例子。

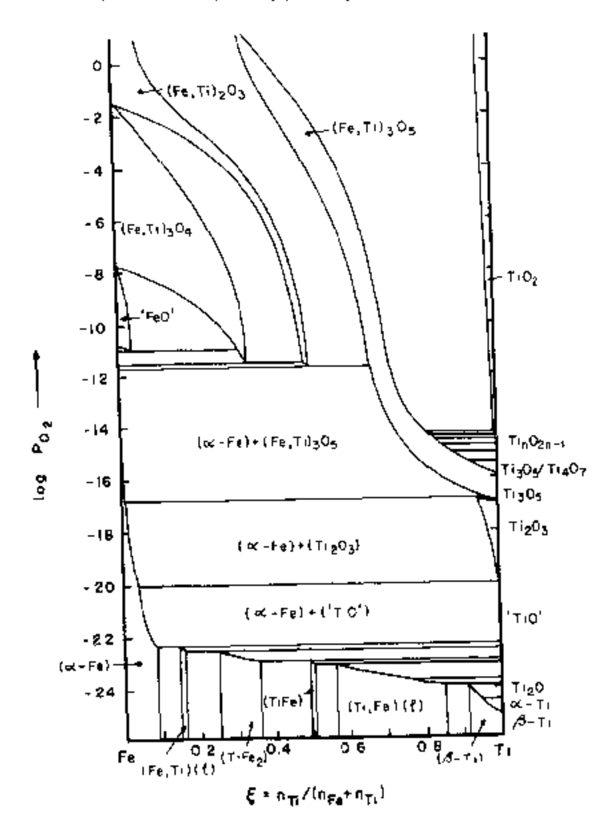


图 1-29　Fe—Ti—O 体系在 1300℃时的相图

（Sticher 和 Schmalzrid，1976）

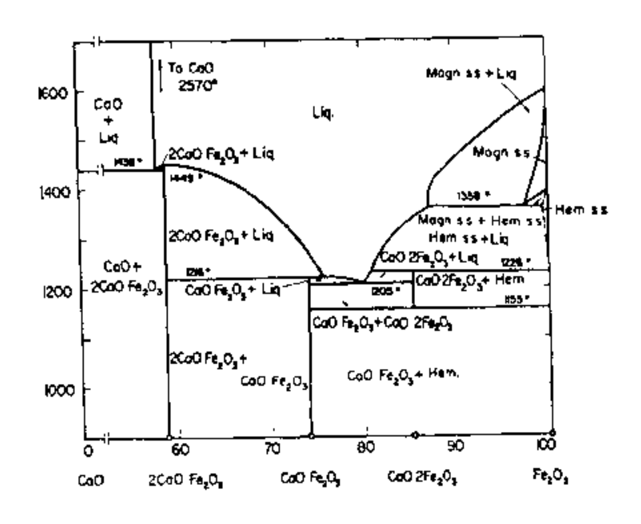


图 1-30　Ca—Fe_2O_3 体系在空气中（p_{O_2}=0.21atm）

的相图（取自 Phillips 和 Muan，1958）

1.7.1　“二元”陶瓷相图

对陶瓷体系，我们常常见到像“CaO—Fe_2O_3”一类的（图 1-30，Phillips 和 Muan，1958）“二元”相图。我们如何说明这样一个相图？譬如，对磁铁矿相，如何说明成分轴？

比较图 1-25，可见这类相图是 p_{O_2} 为常数时的 T-ξ 图，其中 ξ 为任意相中的金属比。氧压不同时，相图是不同的。若 p_{O_2} 非定值，则相图无法说明。

当然，还可以固定化学势，而不是氧压。例如，我们偶然也会见到“与金属铁相平衡的 FeO—SiO_2 相图”。

1.8 溶液的若干模型

在 1.4.7 节中，我们推导了简单取代溶液的热力学表达式。对其它类型的溶液，诸如离子溶液、间隙溶液、高聚物溶液，等等，它们的理想性定义是不同的。本节中，我们将讨论这样一些溶液，同时讨论结构的有序化及其对相图的影响。

1.8.1 离子体系 亚晶格模型

离子体系，如熔融和固溶的盐类和氧化物等，可以用两个或更多的亚晶格表征。

这类体系的典型之一是简单的熔盐溶液。例如，考虑含有 Mg^{2+}，Na^+，F^- 和 SO_4^{2-} 离子的液相。所有阳离子均有若干最近邻的阴离子，反之亦然。若为理想溶液，则 Mg^{2+} 和 Na^+ 离子应随机分布在阳离子亚晶格上，而 SO_4^{2-} 和 F^- 离子相应地随机分布在阴离子亚晶格上。

· p. 46 ·

用阳离子和阴离子在晶格格位的分数表示成分

$$X_{Mg}=n_{Mg}/\ (n_{Mg}+n_{Na})\ =\ (1-X_{Na})$$

$$X_{SO_4}=n_{SO_4}/\ (n_{SO_4}+n_F)\ =\ (1-X_F)$$

式中，n_i 为溶液中离子 i 的摩尔数。

理想混合表达式应含有一项像方程 (1-47) 一样的式子。假设这些离子随机分布在相对应的格位上，而不考虑其电荷。这个假设被称为 Temkin 模型 (Temkin，1945)，它至少对液态溶液是适用的。

吉布斯能用每当量的溶液表示，(单价离子的一当量单位与 1 摩尔相同，而 1 摩尔 n 价离子等于 n 当量。) 因此一当量溶液含 $(2X_{Mg}+X_{Na})^{-1}$ 摩尔的阳离子和 $(2X_{SO_4}+X_F)^{-1}$ 摩尔阴离子，故

$$\Delta g_m^{ideal}/RT=(2X_{Mg}+X_{Na})^{-1}\times(X_{Mg}\ln X_{Mg}+X_{Na}\ln X_{Na})+(2X_{SO_4}+X_F)^{-1}$$

$$\times(X_{SO_4}\ln X_{SO_4}+X_F\ln X_F)\text{J/当量} \tag{1-117}$$

考虑 $MgSO_4$—Na_2SO_4 二元子系统。这里 $X_{SO_4}=1$，$X_F=0$。(1-117) 式中的第二项为零，原因是在阴离子亚晶格上只有一种阴离子。1 摩尔二元溶液 $MgSO_4$—Na_2SO_4 含两当量，故

$$\Delta g_m^{ideal}/RT=(2/(2X_{Mg}+X_{Na}))\times(X_{Mg}\ln X_{Mg}+X_{Na}\ln X_{Na})\ \text{J/mol} \tag{1-118}$$

全部元素的摩尔分数 $X_{Na_2SO_4}=\ (1-X_{MgSO_4})$ 与阴离子分数的关系为

$$X_{Na_2SO_4}=X_{Na}/\ (2X_{Mg}+X_{Na}) \tag{1-119}$$

因此

$$\Delta g_m^{ideal}=RT\ (X_{MgSO_4}\ln X_{Mg}+X_{Na_2SO_4}\ln X_{Na}^2)\ \text{J/mol} \tag{1-120}$$

比较式（1-35），得到理想活度

$$a^{\mathrm{ideal}}_{MgSO_4}=X_{Mg}=\left(1-\frac{2X_{Na_2SO_4}}{1+X_{Na_2SO_4}}\right)$$

$$a_{Na_2SO_4}=X^2_{Na}=\left(\frac{2X_{Na_2SO_4}}{1+X_{Na_2SO_4}}\right)^2 \qquad (1\text{-}121)$$

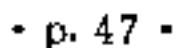
根据式（1-121）定义的理想溶液，计算出的相图为图 1-31。固溶体假设具有 Henrian 溶液的性质。此图与 Ginsburg（1909）的结果符合得很好。此体系的进一步讨论见 1.8.4 节。

注意到对于像 NaF—LiF 这样的二元体系，其中 Na^+ 和 Li^+ 是单价离子，亚晶格模型得出的结果与 Raoultian 溶液的结果一致（1.6.3 节，图 1-19）。根据 Na^+ 和 Li^+ 离子在阳离子亚晶格中混合，有

$$\Delta g^{\mathrm{ideal}}_{m}=RT\ (X_{Na}\ln X_{Na}+X_{Li}\ln X_{Li}) \qquad (1\text{-}122)$$

由此，$a^{\mathrm{ideal}}_{NaF}=X_{Na}$。但在 NaF—LiF 体系，阳离子分数 X_{Na} 等于 NaF 的总摩尔分数，因此 $a^{\mathrm{ideal}}_{NaF}=X_{NaF}$，它正是 Raoultian 溶液的结果。

1.9.6.1 节将利用亚晶格模型处理三元倒易盐的相图。关于亚晶格模型的讨论见 Pelton（1988b）；Blander（1964）和 Hillert 等（1985）。


• p. 47 •

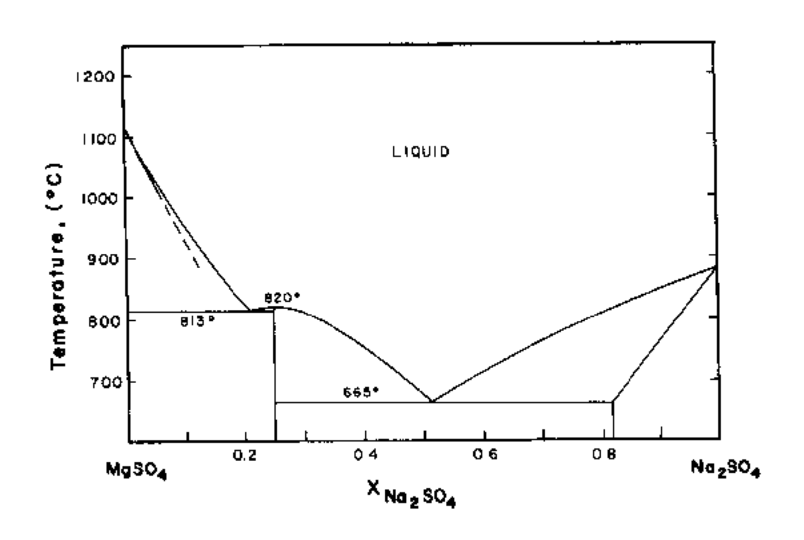


图 1-31 将其处理为理想离子溶液时计算出的 $MgSO_4$—Na_2SO_4 相图。虚线是液相线的理论极限斜率，计算中考虑到液相的离子性质但忽略了固相的溶解度

固态离子溶体（陶瓷）也可应用亚晶格模型，但由于形成了晶格内的空位，使问题复杂化。例如，1 摩尔 CaO 溶解在 ZrO_2 固体中，将导致 1 摩尔 Ca^{2+} 取代分布于阳离子的亚晶格，同时在氧（阴离子）亚晶格中留下 1 摩尔空位。

多数陶瓷相由两个以上的亚晶格组成。例如，尖晶石晶体结构的 AB_2O_4 化合物中，阴离子氧形成几乎密堆的立方列，它占据四面体的 1/8 格位，而 A^{2+} 和 B^{3+} 阳离子占据八面体的 1/2 格位。在正常的尖晶石结构中，A^{2+} 和 B^{3+} 离子分别占据四面体和八面体的格位，所以这种结构用 $(A^{2+})_T\,(B^{3+}_2)_O O_4$ 表示。在反尖晶石结构中，一半 B^{3+} 离子占据四面体格

位，而 A^{3+} 和另一半 B^{3+} 离子随机地分布于八面体的格位上：$(B^{3+})_T(A^{2+},B^{3+})_0O_4$。也可能存在混合尖晶石结构。一个典型的例子是磁铁矿：Fe_3O_4。在高温下，Fe_3O_4 中"格位交换平衡"的平衡常数接近于1

$$Fe_T^{2+}+Fe_0^{3+}=Fe_T^{3+}+Fe_0^{2+};\ K\approx 1 \tag{1-123}$$

考虑 Fe—Cr 尖晶石溶体（图1-24和图1-27），由于二价 Cr 在此温度和氧压下很不稳定，也由于 Cr^{3+} 离子强烈地倾向于八面体的位置，故固溶体的组元可用 Fe_3O_4—$FeCr_2O_4$ 代表，其中 Fe_3O_4 为混合型，而 $FeCr_2O_4$ 是正常型。将这一体系表示为

$$(Fe_{(1-y)}^{2+}Fe^{3+})_T(Fe_y^{2+}Fe_{(2-3\xi-y)}^{3+}Cr_{3\xi}^{3+})_0O_4$$

式中，$\xi=n_{Cr}/(n_{Fe}+n_{Cr})$。若在每个亚晶格中的分布是理想的，那么式（1-123）的平衡常数用离子成分比表示为

$$K=y^2/(2-3\xi-y)(1-y)\approx 1 \tag{1-124}$$

对给定成分 ξ，由（1-124）解出 y，于是 $(Fe^{2+})_T(Cr_2^{3+})_0O_4$ 的理想活度可以根据亚晶格模型求得

$$a_{FeCr_2O_4}=(1-y)(3\xi/2)^2 \tag{1-125}$$

对 $a_{Fe_3O_4}$ 可写出同样的表达式。

· p. 48 ·

利用这个模型可计算出相图1-24和1-27。在1300℃（图1-24）和其它温度时的测量点与计算结果吻合得很好。

关于含有若干亚晶格的尖晶石及其它陶瓷结构的进一步讨论，请参阅下述文献：Sticker 和 Schmalzrid（1976），Navrotsky（1975）和 Pelton 等（1979）。

1.8.2 间隙溶液

考虑这样一个间隙固溶体：C 在 γ—Fe（f.c.c.）中。设有 X_{Fe} 摩尔的 Fe 和 X_C 摩尔的 C，其中 $(X_{Fe}+X_C)=1$。在理想模型中，我们设想 C 原子随机分布在八面体间隙格位上，这样的位置数目为 X_{Fe}。因此，有 X_C 的 C 原子和 $(X_{Fe}-X_C)$ 的空位随机分布在 X_{Fe} 的间隙位置上。混合吉布斯能为

$$\Delta g_m^{ideal}=RT\left(\frac{X_{Fe}}{X_{Fe}+X_C}\right)\left\{\frac{X_C}{X_{Fe}}\ln\frac{X_C}{X_{Fe}}+\frac{(X_{Fe}-X_C)}{X_{Fe}}\ln\frac{(X_{Fe}-X_C)}{X_{Fe}}\right\}$$

$$=RT\left\{X_C\ln\frac{X_C}{1-2X_C}+X_{Fe}\ln\left(1-\frac{X_C}{X_{Fe}}\right)\right\} \tag{1-126}$$

比较（1-35）式，得到理想活度

$$a_C^{ideal}=X_C/(1-2X_C)$$

$$a_{Fe}^{ideal}=(1-X_C/X_{Fe}) \tag{1-127}$$

对非常稀的溶液（$X_C\approx 0$），方程（1-127）近似地为理想取代溶液的表达式：$a_C\approx X_C$，$a_{Fe}\approx X_{Fe}$。

1.8.3 高聚物溶液

高聚物在单体溶剂中的溶解与简单 Raoultian 理想溶液的行为相去甚远，其原因在于高分子各分段存在很大的运动自由度。Flory（1941，1942）和 Huggins（1942）提出了高

分子链段在溶剂格位上分布的一个模型。于是，大分子量的高分子可通过多种方式取向或弯曲，因而也大大增加了体系的熵。做一级近似，这个模型用体积分数取代（1-47）中的摩尔分数给出了一个理想混合项：

$$\Delta g_m^{ideal} = RT(X_A\ln(X_A v_A^0/(X_A v_A^0 + X_B v_B^0)) + X_B\ln(X_B v_B^0/(X_B v_B^0 + X_B v_B^0))) \quad (1\text{-}128)$$

Lewis 和 Randall（1961）就几种溶液的实验数据与 Flory-Huggins 方程进行了比较，发现通常情况下，测量的活度值在方程（1-128）和 Raoultian 理想溶液方程（1-47）估计的值之间。

Masson 等（Masson，1965；Whiteway 等，1970）将 Flory-Huggins 方程应用于硅酸盐除渣和玻璃体系。例如，在相对富 CaO 的 CaO—SiO_2 溶液中，硅酸盐四面体通过氧形成线性链高分子：SiO_4^{4-}，$Si_2O_7^{6-}$，$Si_3O_{10}^{8-}$，$Si_4O_{13}^{10-}$，等等，其链长的分布取决于成分。这些高分子按式（1-128）分布在单体阴离子（O^{2-}）组成的格位上。同样，也可将高分子的侧链考虑进去。

1.8.4 相界极限斜率的计算

• p. 49 •

根据纯组元 A 的熔点处液相线极限斜率 $(dT/dX)_{X_A=1}$ 的测量，可以推测出大量关于固体溶解度和液态结构的信息。对固态相变，类似的信息同样可以通过纯组元固态转变点处相变的极限斜率获得。

（1-67）式将固相线和液相线的活度与熔化吉布斯能联系了起来

$$RT\ln a_A^c - RT\ln a_A^s = -\Delta g_{f(A)}^0 \quad (1\text{-}129)$$

当 $X_A \to 1$ 时，液相线和固相线在熔点 $T_{f(A)}$ 处重合。假设在此极限点，Raoult 定律（1-42）是有效的，即：$a_A^c = X_A^c$ 和 $a_A^s = X_A^s$。再根据（1-62）式

$$\Delta g_{f(A)}^0 \to \Delta h_{f(A)}(1 - T/T_{f(A)})$$

并注意到

$$\lim_{X_A \to 1}(\ln X_A) = \lim(\ln(1 - X_B)) = -X_B$$

将上述极限值代入（1-129）式，有

$$\lim_{X_A \to 1}(dX_A^l/dT - dX_A^s/dT) = \Delta h_{f(A)}^0 / R(Tf_{(A)})^2 \quad (1\text{-}130)$$

若液相线的极限斜率已知，即 $\lim_{X_A \to 1}(dX_A^l/dT)$ 已知，则一旦知道熔化焓，即可求出固相线的极限斜率。反之亦然。

对 LiF—NaF 体系（图 1-19），虚线是假设固相不溶（即：$dX_A^s/dT = 0$），根据（1-130）式计算出 $X_{LiF} = 1$ 时液相线的斜率。它与测量结果符合得很好，这表明 NaF 在 LiF 中固溶度的确不大。

对 $MgSO_4$—Na_2SO_4 体系（1.8.1 节，图 1-31），Raoult 定律不适用，由方程（1-121）给出了富 $MgSO_4$ 溶体中 $MgSO_4$ 的活度。当 $X_{MgSO_4} \to 1$ 时：

$$\lim_{X_{MgSO_4} \to 1}(\ln a_{MgSO_4}) = -2X_{Na_2SO_4}$$

于是方程（1-130）变成

$$\lim_{X_A \to 1}(dX_A^l/dT - dX_A^s/dT) = \Delta h_{f(A)}^0 / \nu R(T_{f(A)})^2 \quad (1\text{-}131)$$

式中，A=$MgSO_4$，$\nu=2$。图 1-31 中的虚线是由（1-131）式计算出的液相线极限斜率，计算中忽略了固相溶解度。其结果与测量值吻合得很好，从而支持了亚晶格模型。

业已证明（Bander，1964），将 ν 定义为 1 摩尔溶质所提供的“外来粒子”的摩尔数，便得方程（1-131）普遍适用。譬如，LiF 加入 NaF 中仅引入一个外来粒子，Li^+。而 F^- 离子不是“外来”的。因此，$\nu=1$。Na_2SO_4 加入 $MgSO_4$ 的 $\nu=2$，理由是每摩尔 Na_2SO_4 提供了 2 摩尔的 Na^+ 离子。对 $CaCl_2$ 溶解于水中，$\nu=3$，如此类推。对 C 在 Fe 中间隙溶解，$\nu=1$。溶液为间隙型的情况并不影响（1-131）式的有效性。这可以从方程（1-127）中看出：其中当 $X_C \to 0$ 时，$a_C^{ideal} \to X_C$。甚至对于高分子稀溶液，也有 $\nu=1$。所以，方程（1-131）是普适的，也是很有用的。它不依赖于溶液模型，也不依赖于余量性质（对无限稀溶液，它为 0）。

• p. 50 •

用转变焓 Δh_i^{α} 代替熔化焓，可得到与（1-131）等价的方程，它可计算出某组元在转变温度时相变的极限斜率。

1.8.5 中间相　缺陷热力学

图 1-15 和 1-16 显示了中间相的例子，这些相显示出狭窄的化学剂量的范围，如图 1-15 中的 Ca_2SiO_4 和图 1-16 中的 $AgMg_3$。一个方便的模型是将这些相视为缺陷在严格化学剂量化合物中的稀溶液。

例如，考虑一种化合物 AB，通常被 A 原子占据的格位称为“A 位”，而 B 占据的是“B 位”。多余 B 原子溶入 AB 中将导致“缺陷”形成。这些缺陷包括：(1) B 原子占据了 A 的位置；(2) A 位空隙；(3) B 原子占据间隙位置；等等。一般地，任一体系中总有一种缺陷占主导地位，它被称为溶液的主缺陷。若多余的 A 加入 AB，相应地有另一类主缺陷。

尽管存在多种类型的缺陷，但所提出的热力学模型是普遍的。令 X_1 为 A 多余时主缺陷的摩尔分数，它即是缺陷在其占据的亚晶格（或间隙晶格）中的摩尔分数。类似地，X_2 是 B 多余时主缺陷的摩尔分数。令 E_1 和 E_2 为 X_1 和 X_2 很小时形成上述缺陷所需能量。假设 X_1 和 X_2 足够小以致于可以忽略缺陷之间的相互作用（Henry 定律），同时，缺陷的分布是随机的。由上述假设，有上述溶液吉布斯能的表达式

$$G=G^0+(X_1\ln X_1+(1-X_1)\ln(1-X_1))+(X_2\ln X_2+(1-X_2)\ln(1-X_2))+(E_1X_1+E_2X_2) \tag{1-132}$$

式中，G^0 为无缺陷的化学剂量化合物的吉布斯能。已经假设：1 摩尔 AB 中可为每一种缺陷提供 1 摩尔的格位。但若不是这种情况，此方程也可以方便地推广。

中间相也可以表示为 $A_{1-\delta}B_{1+\delta}$，其中 δ 表示对化学剂量的偏离，且

$$\delta=2\ (X_2-X_1) \tag{1-133}$$

这样，平衡时缺陷成分使 G 最小。因此，令 $(\partial G/\partial X_2)=(\partial G/\partial X_1)=0$（$\delta$ 为常数），有

$$\frac{X_1X_2}{(1-X_1)\ (1-X_2)}=e^{-(E_1+E_2)/RT}=K \tag{1-134}$$

式中，K 为平衡常数。

给定 δ 和 E_1，E_2 的值，可由（1-133）和（1-134）解出缺陷成分 X_1 和 X_2，并代入

(1-132) 得到吉布斯能。

此模型可以推广到 A_xB_y 化合物的情况。

当 E_1 和 E_2 很大时,G 在最小值两侧增大得非常迅速,对应的化学剂量区很窄(如 $CaSiO_4$,图 1-15)。对图 1-16 的 $AgMg_3$,$E_1>E_2$,即加入多余的 Mg 形成缺陷要比加入多余的 Ag 要容易。因此,吉布斯能曲线在 Ag 一侧上升得更快,结果,Mg 在 $AgMg_3$ 中的溶解性大于 Ag。

• p. 51 •

图 1-32 是根据优化了的热力学参数计算的 Al—Li 平衡相图 (Li, 1990)。(亚稳相 α′ 没有显示出来)。对液相,采用了 1.6.2 节所叙述的多项式展开。对 AlLi 相,应用了方程 (1-132),取 $E_2=36.12$KJ。可见,简单的缺陷模型的确给出了相元间定量的关系。

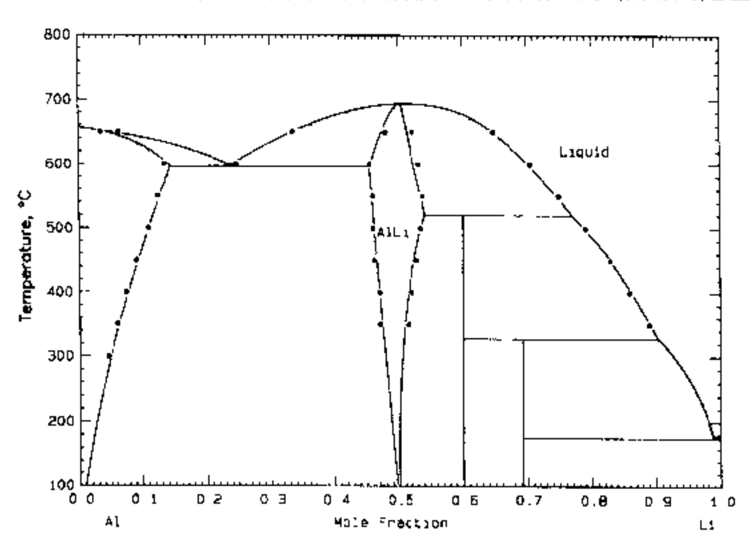


图 1-32 优化热力学参数计算出的 Al—Li 相图 (Li, 1990)。实验点取自 McAlister (1982)

值得一提的是:当 $E_1>E_2$ 时,不仅吉布斯能在最小值的 A 侧很陡,而且最小值对应的成分向 B 偏移。因此,剂量化合物上方液相线的最大值不一定出现在化学剂量成分点。图 1-32 中,由于 $E_1\neq E_2$,化合物 AlLi 的最大熔点并不在 50%的化学成分点。

还应注意到,在化学剂量成分,$\delta=0$,但方程 (1-133) 和 (1-134) 的解 $X_1=X_2\neq 0$,即剂量比化合物并非无缺陷。这个模型的进一步讨论见 Li (1990)。

1.8.6 短程有序化

1.5.7 节讨论了常规溶液,其中:A 和 B 原子或分子随机分布在格位上,混合焓来自于 A—B,A—A 和 B—B 键能的差别(式 1-77)。但我们假设 A—B 键能大于 A—A 和 B—B 键,所以 $\omega<0$,$\Delta h_m<0$ (1-77 式),如此一来,分布不再是随机的,原因是 A 和 B 原子倾向于彼此互为最近邻原子。相反,若 A—B 键比 A—A 和 B—B 键弱,则 $\omega>0$,$\Delta h_m>0$,A—B 对的数目将由于这一原因而少于 A,B 随机分布时的 A—B 键数目。

常规溶液模型可以进一步推广,从而能够处理这种非随机性。模型之一是 Guggenheim (1935) 和 Fowler 和 Guggenheim (1939) 所发展的短程有序的准化学模型。

·p. 52·

考虑下述含有最邻近键对的反应：

$$(A—A) + (B—B) = 2(A—B) \quad (1\text{-}135)$$

1摩尔溶液中有 $(N^0Z/2)$ 对键，其中 N^0 为阿伏伽德罗常量，Z 为最近邻的配位数。根据（1-77）和（1-78）式的定义，ω 和 η 为反应的焓变和熵变。令 $X_{i,j}$ 为 i-j 键对的分数。可写出下列质量平衡方程：

$$2X_A = 2X_{AA} + X_{AB} \quad (1\text{-}136)$$

$$2X_B = 2X_{BB} + X_{AB} \quad (1\text{-}137)$$

式中，X_A 和 X_B 为组分的摩尔分数。

混合焓为

$$\Delta h = (X_{AB}/2)\ \omega \quad (1\text{-}138)$$

而 Δs_m 为

$$\Delta s_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - \frac{RZ}{2}\left(X_{AA}\ln\frac{X_{AA}}{X_A^2} + X_{BB}\ln\frac{X_{BB}}{X_B^2} + X_{AB}\ln\frac{X_{AB}}{2X_AX_B}\right) + (X_{AB}/2)\eta \quad (1\text{-}139)$$

（1-139）式的前两项是根据Ising模型中A—A、B—B和A—B对的分布而出现的组态熵。这个表达式对一维是严格的 $(Z=2)$，对 $Z>2$ 是近似的。

平衡时的 X_{AB} 使吉布斯能最小

$$d(\Delta h_m - T\Delta s_m)/dX_{AB} = 0 \quad (1\text{-}140)$$

将（1-136）式至（1-139）式代入（1-140）式，得到"准化学反应"的"平衡常数"[反应式（1-135）]

$$X_{AB}/(X_{AA}X_{BB}) = 4e^{-2(\omega-\eta T)/ZRT} \quad (1\text{-}141)$$

若 $(\omega-\eta T)=0$，为理想溶液，键对分数为随机分布的值，即：$X_{AA}=X_A^2$，$X_{BB}=X_B^2$，$X_{AB}=X_AX_B$；混合熵（1-139）退化为理想表达式，且 $\Delta h_m=0$。若 $(\omega-\eta T)$ 接近于0，分布近乎为理想的，即：$X_{AB}\approx 2X_AX_B$。方程（1-138）给出的 Δh_m 几乎与常规溶液给出的表达式（1-77）相同。但当 $(\omega-\eta T)\ll 0$，则A—B键对的形成更为有利。当 $X_A=X_B=0.5$ 时，几乎所有的键对均为A—B对。即，溶液变成有序的，混合熵将呈现出图1-33（a）的m型状，同时，Δh_m 呈V形状（1-33b）。在富A溶液中，各个所增加的B只接受B原子作为最近邻原子，故 Δh_m 与 X_B 几乎为线性关系。

·p. 53·

对给定成分时的 $(\omega-\eta T)$ 的给定值，方程（1-141）可由（1-136）和（1-137）式解出。所得到的 X_{AA}，X_{BB}，和 X_{AB} 代入（1-138）和（1-139）式得到 Δh_m 和 Δs_m。计算所得的一些函数如图1-33所示。

图1-34显示了短程有序对相图的影响。这个简单的共晶相图是对没有固相互溶度的A—B体系计算出来的，有序化液相的 $(\omega-\eta T)\ll 0$。(温度和熔化熵的值选择了图1-14中的值。)显而易见，液相大大地稳定了，其表现为共晶点很低，同时，在最大的有序化成分点，液相线迅速下降。

硅酸盐除渣也表现出这种短程有序。在 $CaO—SiO_2$ 体系，Δs_m 显示了与图1-33所示的一样的强的负V形状，但其最小值位于 $X_{SiO_2}=1/2$ 处，它恰好对应于 $CaSiO_4$ 的成分。

即，有序化与正交硅酸盐阴离子 SiO_4^{4-} 的形成有关。在相图 1-15 中，CaO 液相线在接近 $X_{SiO_2}=1/3$ 成分点附近迅速下降。Pelton 和 Blander（1984）推广了准化学模型处理硅酸盐除渣的问题。

将 ω 和 η 展开成摩尔分数的多项式，则可将准化学方法应用于优化热力学数据。图 1-15 显示的就是经过这一优化计算出的相图（Wu，1990）。

很多的液相合金溶液表现了短程有序，特别是当一个组元是正电性的元素（周期表左侧的元素）另一个组元为负电性元素时，有序化的趋势更大。如 AlK—Au（Hensel，1979），AlK—Pb（Saboungi 等，1985）和 Alk—Bi（Petric 等，1988a）（其中 Alk=（Na，K，Rb，Cs））之类体系的 Δh_m 和 Δs_m 曲线的形状与图 1-33 很相似，均具有一个最大有序的成分。例如，Au—Cs 体系的极小值出现在近 AuCs 成分点；Mg—Bi 合金体系在 Mg_3Bi_2 点，而 K—Pb 体系在 K_4Pb 点。

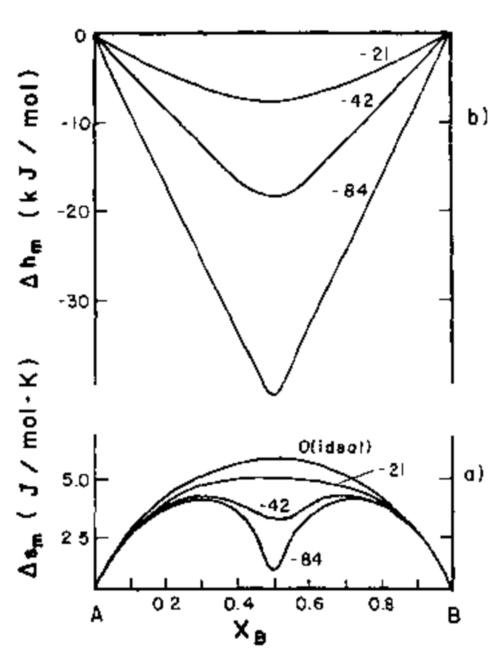


图 1-33　A—B 体系的混合摩尔焓和摩尔熵。$T=1000$℃，$Z=2$，$(\omega-\eta T)$ 分别为 0，−21，−42 和 −84kJ。依据的是短程有序的准化学模型

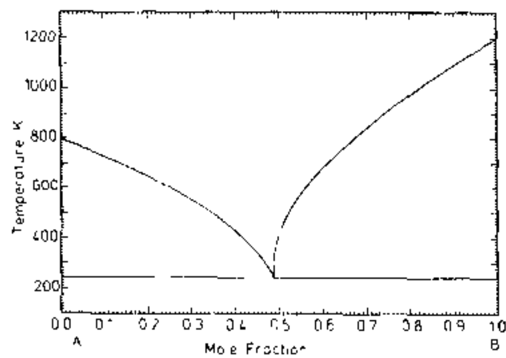


图 1-34　根据短程有序准化学模型计算的一个 A—B 体系的相图。其中液相的 $(\omega-\eta T)=-15$kJ，$Z=2$。A 和 B 的熔点分别为 800 和 1200K，熔化焓设为 10.0J/（mol·K）

最近发现，某些合金具有一个以上的有序化成分。例如，K—Te 合金的“余量稳定函数”（Δg_m 的二阶导数）在 KTe_8，KTe 和 K_2Te 成分附近显示出峰值（Petric 等，1988b），因而显示出在这些点上有序化的迹象。这个液相或许可以被视为由若干个两两互溶的“液态金属间化合物”所组成。

• p. 54 •

1.8.7　长程有序化

在固溶体中，可同时出现长程有序和短程有序。如在 Ag—Mg 体系中（图 1-16），于 665K，Ag_3Mg 成分出现了 α→α 的转变。这就是一个有序—无序转变。在转变温度之下可以观察到长程有序（形成超点阵）。可以定义一个序参量，它在转变时减小为 0。这类相变并非我们迄今为止所讨论的一级相变。一级相变中含有物态转变（固、液、气态）以及与原子间距相比大得多的长程扩散。与一级相变不同，有序无序转变所发生的是（至少对于化学剂量比的化合物，如 Ag_3Mg）原子在原子尺度范围内重构。吉布斯能切线的斜率关于 T 的变化在转变点是不连续的。在第 8 章中，将仔细讨论有序化和有序无序转变。

在钢铁冶金学中非常重要的一种有序无序转变是磁性转变。在居里温度（769℃）以

下，Fe 为铁磁体，超过此温度则为顺磁相。这个转变是原子自旋有序化的转变而非一级转变。加入合金元素将引起转变温度的变化。第 8 章将讨论磁性转变。见 Miodownik (1982) 和 Inden (1982)。

1.9 三元相图

本节为三元相图的引论。完整的讨论超出了本章的范围。进一步的讨论见 Prince (1966)；Ricci (1964)；Findlay (1951)，或 West (1965)。

1.9.1 三元成分三角形

组元为 A—B—C 的三元体系，其摩尔分数之和为 1：$X_A+X_B+X_C=1$。因此，只存在两个独立的成分变量。对称地表示三个组元的表达方式之一是图 1-35 所示的等边“成分三角形”。在这个图中，三角形的角对应三个纯组元：Bi，Sn 和 Cd，而三条边则对应于三个二元子系统：Bi—Sn，Sn—Cd，和 Cd—Bi。摩尔分数 X_{Bi}为常数的线，平行于 Sn—Cd 边，而 X_{Sn}和 X_{Cd}为常数的边分别平行于 Cd—Bi 边和 Bi—Sn 边。如在图 1-35 中的点

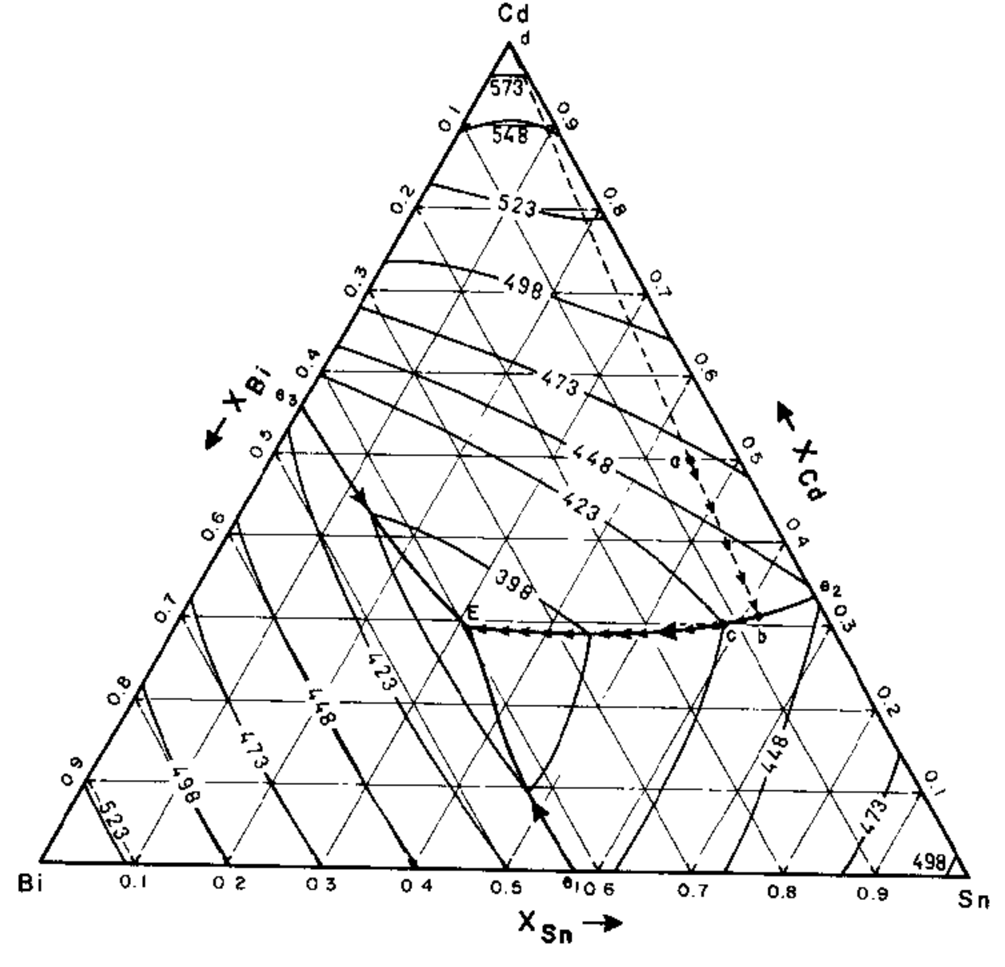


图 1-35 Bi—Sn—Cd 体系液相面在三元成分三角形上的投影（取自 Bray 等，1961—1962）。小箭头表示成分点为 a 的合金结晶的路径

a. $X_{Bi}=0.05$，$X_{Sn}=0.45$，$X_{Cd}=0.50$。

用 wt. %表示组元成分可绘出类似的等边成分三角形。

1.9.2 三元空间模型

总压力为常数的三元"温度-成分"相图可绘制成一个三维"空间模型"。空间模型为正三角棱柱，其中成分三角形为基，温度为垂直轴。图 1-36 所示的是一个简单共晶三元体系 A—B—C 的空间模型。

在棱柱的三个垂直面上是三个二元子体系，A—B，B—C 和 A—C，它们是三个简单二元共晶体系。二元共晶点分别为 e_1，e_2 和 e_3。在三棱柱中，有三个液相面自纯组元 A，B，和 C 的熔点而下。三个液相面分别对应于与富 A、富 B 和富 C 固相相平衡的液相的成分。

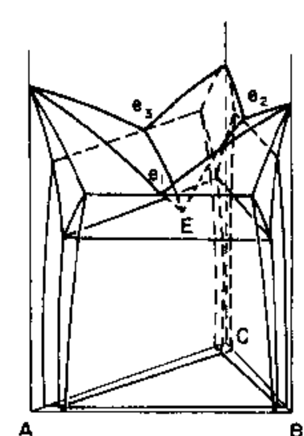


图 1-36 简单三元共晶体系三维模型的立体图。e_1，e_2，e_3 为二元共晶，E 为三元共晶。棱柱的基为等边三角形（取自 Pelton，1883）

• p. 56 •

定常压力下的三元体系中，吉布斯相律（1-87）为

$$F=4-P \tag{1-142}$$

当液相与固相平衡时，$P=2$，$F=2$，体系为双变量体系。三元液相面是一个二维表面。我们可选择两个变量 T 和液相的某一成分坐标，则其它两个液相成分和固相成分随之而确定。

图 1-36 中 A 和 B 液相面沿 e_1E 线相交，因此，沿这条线成分的液相同时与富 A 和富 B 的固相相平衡。即：$P=3$，$F=1$。这个"谷"因此而被称为单变线。三条单变线在三元共晶点 E 相交，在该点 $P=4$，$F=0$。因为温度和平衡的所有相成分不变，点 E 称作不变点。

1.9.3 液相面的变温投影

利用在成分三角形基上的正交投影可以得到三元液相面的二维表示。这样一个液相的变温投影图的一个例子是图 1-35（Bray 等，1961—1962）。这是一个类似于图 1-36 空间模型的简单三元共晶体系。图 1-35 所示的等温线称为液相变温线。单变谷画成为实线。按惯例，大箭头表示沿这些线温度降低的方向。

让我们考察图 1-35 中总成分为 a 的合金自从液相平衡冷却时发生的一系列变化。点 a 位于 Cd 为主要结晶的区域内。即：它是富 Cd 固相首先从液相中结晶的成分区。当液相合金冷却到 $T\approx465$K（略低于 473K 液相等温线）时，达到 Cd 液相面，此时富 Cd 固相开始结晶。在这个特定的体系，Bi 和 Sn 几乎不溶于固相 Cd，故所凝固的固相几近纯 Cd。（注意，仅从图 1-35 还不能推出这个结论）。因此，当凝固进行时，液相不断缺 Cd 而 X_{Sn}/X_{Bi} 比保持为常数。正由于此，液相的成分路径（结晶路径）是通过点 a 并投影至三角形 Cd 角的一条直线。该结晶路径在图 1-35 中表示为 ab 线。

在一般情况下，结晶的固溶体并非纯组元或剂量比化合物，因而结晶路径不是直线。然而，在平衡冷却条件下，联接结晶路径上任何温度之成分点和总成分点 a 的直线的延伸

线与固相面的交点为与此温度下所形成的液相相平衡的固相成分点。

• p. 57 •

当液相成分到达 b 点时，$T\approx435K$（图 1-35），平衡的固相 Cd 和液相的相对比例由杠杆定律应用于 dab 联线确定：（液相的摩尔数/Cd 的摩尔数）=da/ab。继续冷却，液相成分自 b 向 E 沿单变量谷变化，而 Cd 和富 Sn 固相同时结晶成为二元共晶化合物。当液相线成分在 $T\approx380K$ 时达到 E 点，出现定常三元共晶反应：

$$\text{liquid}\rightarrow S_1+S_2+S_3 \tag{1-143}$$

其中 S_1，S_2 和 S_3 为三个固相。反应时，T 和所有的四相的成分固定不变，直至液体完全凝固为止。

为了演示液相面变温投影图的若干特征，图 1-37 给出了一个假设的 A—B—C 体系的变温液相投影图。为简单起见，没有画出等温线而只画出了单变线和箭头以表示降温的方向。二元子系统 A—B 和 C—A 是简单的二元共晶体系，而 B—C 子系统包括一个同成分二元相 ε，和一个不同成分二元相 δ（见图 1-37 的插图）。

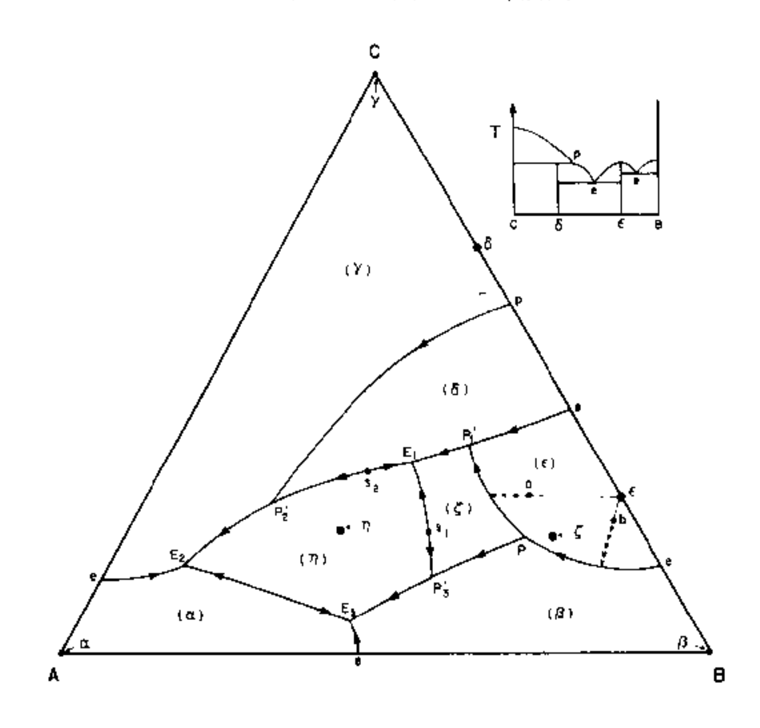


图 1-37　体系 A—B—C 液面的投影图。A—B 和 C—A 二元子系统为简单的二元共晶体系。插入的是 B—C 二元相图。所有固相均假设为纯组元或剂量化合物。小箭头表示的是 a 和 b 成分合金的结晶路径（取自 Pelton，1983）

字母 e 和 p 表示二元共晶和包晶点。ε 和 δ 相因为成分在二元体系中，而被称为二元化合物。图 1-37 所示的体系中还存在两个所谓的三元化合物 η 和 ζ，它们的成分位于三元三角形之中。所有化合物和纯组元固相 A，B 和 C（或 α、β 和 γ 相）均假设为化学剂量比的（即没有固相互溶）；所有固相的主结晶区在图 1-37 中用括号加以标志。由于 ε 是同成分化合物，所以 ε 相的成分位于它的主结晶区中，而 δ 相的成分却位于其主结晶区外，因为 η 是不同成分的化合物。类似地，对三元化合物 η 是同熔点化合物，而 ζ 是不同熔点

化合物。对同成分化合物 η，η 液相线的最高温度的成分点为 η。

• p. 58 •

单变线在若干点相交，其中包括若干三元共晶点 E（三个箭头相汇），一个三元包晶点 P（一个箭头进，两个箭头出），和几个三元准包晶点 P'（两个箭头进，一个箭头出）。还显示了两个鞍点 s。沿单变线总有一个 T 最大的点，而液相面的最小点却在连接两固相的截面上。如，s_1 是沿单变线 E_1P_3 的一个最大值，却是沿直线 $\xi s_1\eta$ 的液相面的一个最小点。

让我们考虑图 1-37 中总成分为 a 的液态合金的冷却过程。主结晶相为 ϵ 相，由于它是一个纯剂量比的固相，因此，结晶路径是一条过 a 点并延伸至 ϵ 成分点的直线。

ϵ 相不断凝固，直至液相达到单变量谷上的一个成分点。此后，液相成分沿谷向 P_1 变化，同时形成共存的两相 ϵ 和 ξ。在 P' 点，发生恒温不变反应：三元准包晶反应：

$$\text{liquid}+\epsilon \rightarrow \delta+\xi \tag{1-144}$$

由于反应中有两种反应物，故有两种可能的情况：(1) 液相先于 ϵ 相耗尽，此时凝固在 P_1 点完成；(2) ϵ 相先于液相耗尽，此时凝固将继续进行，其液相成分沿单变线 P_1E_1 变化，同时结晶出共存的两固相 δ 和 η，直至达到 E 点，在这一点处的液相发生共晶凝固 ($\text{liquid}\rightarrow\delta+\xi+\eta$)。为了确定所发生的是 (1) 和 (2) 中的哪一种情形，我们要用到质量平衡判据：对三相平衡，总成分点必然位于三相成分点组成的结三角形之间。于是，连接 δ、ϵ 和 ξ 成分点的三角形中不包含 a 点，包含 a 点的三角形由 δ、ξ 相的成分和 P_1 液相成分点所组成，因此，将出现 (2) 类的凝固。

图 1-37 中总成分为 b 的合金凝固以 ϵ 为主结晶相，直至液相成分达到单变线。此后，形成共存的两固相 ϵ 和 β，液相成分沿单变谷变化，直到液相达到包晶成分点 P。在 P 点发生恒温三元包晶反应

$$\text{liquid}+\epsilon+\beta \rightarrow \xi \tag{1-145}$$

由于有三种反应物，故有三种可能的结果：(1) 液相在 ϵ 或 β 之前耗尽，则凝固在 P 点终止；(2) ϵ 首先耗尽，则凝固沿 PP_3' 路径继续进行。(3) β 首先耗尽，凝固沿 PP_1' 路径继续进行。具体出现哪一种情况取决于总成分点 b 处于下列三角形之中哪一个：(1) $\epsilon\beta\xi$；(2) $\beta\xi P$，或 (3) $\epsilon\xi P$。在这个例子中将发生 (1) 类情形。

1.9.4 三元等温截面

• p. 59 •

液相面的等温投影图不能给出平衡时固相的成分。然而，这个信息可以从任意温度下的等温截面图中得到。图 1-38 是 Bi—Sn—Cd 体系在 423K 时的一个等温截面图。这张相图是图 1-36 空间模型的一个定常温度的切面。

图 1-38 中划定单液相区的液相线与图 1-35 中投影图在 423K 的等温线相同。总成分点在单液相的合金，在 423K 时为单一的液相。若总成分位于二相区之一时，两相的成分由通过总成分之杠杆的两端点确定。例如，图 1-38 中，总成分为 p 的合金将由成分为 q 的液相和在固相面上的 r 成分的富 Bi 固相组成。两相的相对比例由杠杆定律决定：(液相摩尔数/固相摩尔数) $=pr/pq$。

对固相 Cd 而言，几乎为纯 Cd，故 (Cd+Liquid) 两相区的所有杠杆几乎交汇于三角

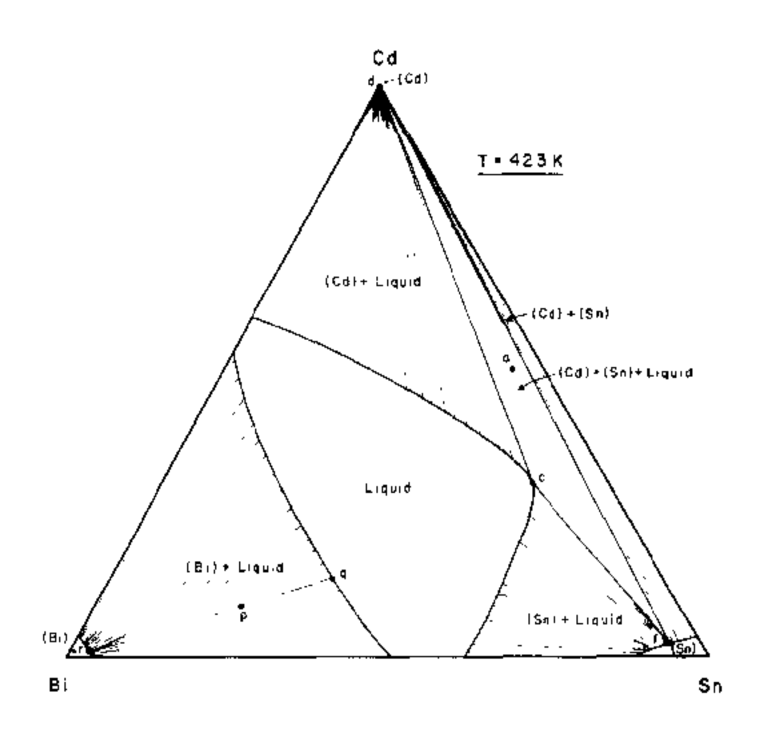


图 1-38 Bi Sn—Cd 体系在 423K 的等温截面（取自 Bray 等，1961 1962）。为表示清晰，Bi 和 Sn 的固溶区被放大了（取自 Pelton，1983）

形的一角（Cd 角）。而富 Bi 和富 Sn 的固相却有一定的固溶度。（图 1-38 中，为了表示清楚，将固溶区放大了）。总成分在图 1-38 中的单相（Sn）或（Bi）区之间时，将出现单相固溶体（在 423K）。而成分在两相（Cd+Sn）区的合金，在 423K 时由两个固相组成。

• p. 60 •

总成分在三相三角形 dcf 中的合金，在 423K 时由三相组成：成分为 d 的富 Cd 固相，成分为 f 的富 Sn 固相，以及成分为 c 的液相。为了更好地理解这一点，考虑 a 成分的合金（它与图 1-35 的 a 成分相同）。在 1.9.3 节我们看到，当 a 成分合金冷却时，液相沿图 1-35 的 ab 路径变化，同时凝固主结晶相 Cd，随后沿单变线变化，并共析出两固相 Cd 和 Sn。所以在 423K 时，液相成分为 c，两固相与此液相达到平衡。

1.9.4.1 三元等温截面的拓扑性质

给定温度下三元体系中每一相的吉布斯能是成分的函数。它可以表示为正三角棱柱中的一个曲面。其中成分三角形为底坐标。垂直轴为吉布斯能。正像二元体系中平衡两相的成分由它们的等温吉布斯自由能曲线的公切线点确定一样，三元体系平衡相的成分由它们的等温吉布斯能曲面的公切面的切点确定。两个吉布斯能曲面的公切面上有无穷多对切点，因此，在两相区中有无穷多的杠杆。三个吉布斯能曲面只有一个公切面，因此，可确定唯一的一个三相三角结。

等温三元相图的基本构造单元是图 1-39 所示的三相（$\alpha+\beta+\gamma$）三角形及其相邻的两相和单相区。三角形的每个角与一个单相区相连，而每条边与一个两相区相邻。三角形的边是两相区的截止线段。

对总成分点在三角结的合金，平衡三相的成分均固定为三个角。三相的相对比例由三角杠杆定律确定，该定律反映的是三角形内的质量平衡。如图 1-39 中总成分为 q 的合金，γ 相的相对含量由一杠杆线段决定，这条线从三角形的 γ 角（点 c）连接 q 并延伸至 γ 角的对边交于点 p，于是有，（γ 相摩尔数/总摩尔数）=qp/cp（若成分用摩尔分数表示的话）。

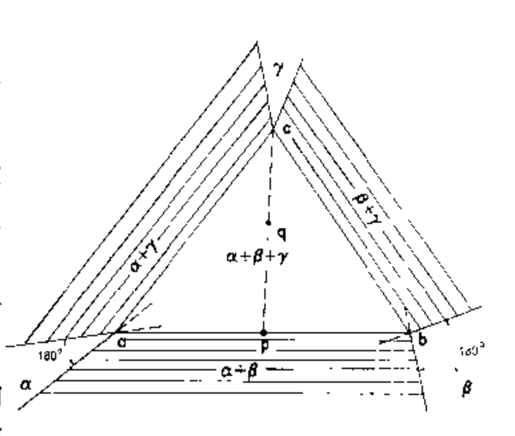


图 1-39　三元等温截面的三相三角结。示意出杠杆定律和相区延伸的规则

三元等温相图一般由若干个这些拓扑单元构成。图 1-40 是一个例子：25℃的 Al—Zn—Mg 等温相图（Koster 和 Dullenkopt，1936）。β，γ，σ，θ，η 和 ξ 相是二元金属间化合物，它们的化学剂量区间不大（～1 至 6%）且仅能溶解少量的第三种元素（～1 至 6%）。τ 相是一个三元相，对应的单相区为一相当扁的椭圆形，位于三角形的中间。观察图 1-40 可见它由图 1-39 所示的基本拓扑单元构成。

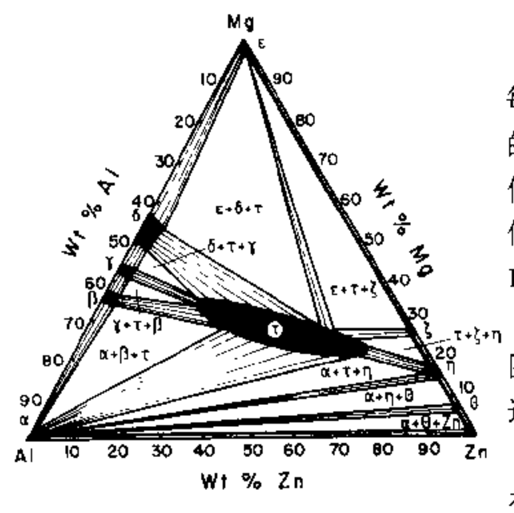


图 1-40　Al—Zn　Mg 体系 25℃的三元等温截面（取自 Koster 和 Dullenkopt，1936）

• p. 61 •

图 1-39 显示了三元三角结的延拓规则。在每一个角，单相区边界的延伸线（由虚线表示）的两条边要么都在三角形内（如点 a 处的两条延伸线），要么都在三角形外（如点 b 处的两条延伸线。另外，这些延伸线间的夹角必须小于 180°。证明请参见 Lipson 和 Wilson（1940）。

很多已发表的相图违反了这些规则。例如，图 1-40 中（ε+σ+τ）三角结的 σ 角处就违反了这个规则。

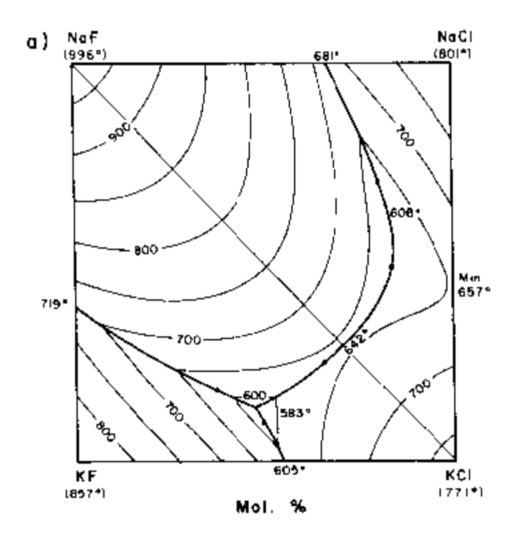
另一个重要却是显而易见的构造规则是：在任何两相区内，不可能有相交的线段。

1.9.5　倒易三元相图

一个倒易三元体系由两种阳离子和两种阴离子组成，例如图 1-41 所示的 Na^+，K^+/F^-，Cl^- 体系。由电荷中性条件（$n_{Na^+}+n_{K^+}=n_{F^-}+n_{Cl^-}$）消去了一个自由度。因而该体系为三元体系，其成分用两个变量表示：通常选择阳离子摩尔分数 $X_K=n_K/(n_{Na}+n_K)$ 和阴离子摩尔分数 $X_{Cl}=n_{Cl}/(n_F+n_{Cl})$，其中 n_i= 离子 i 的摩尔数。注意 $X_{Na}=(1-X_K)$，$X_F=(1-X_{Cl})$。

• p. 62 •

图 1-41 中，阳离子和阴离子的分数画成为四方型的轴。四方形的四个角对应于四个中性盐（KF，KCl，NaCl，NaF）的成分。四方形的边对应于二元子体系，如 NaF—NaCl。将温度作为垂轴构造三元空间模型（类似于图 1-36）。图 1-41 是液相面在成分四方形中的变温投影。



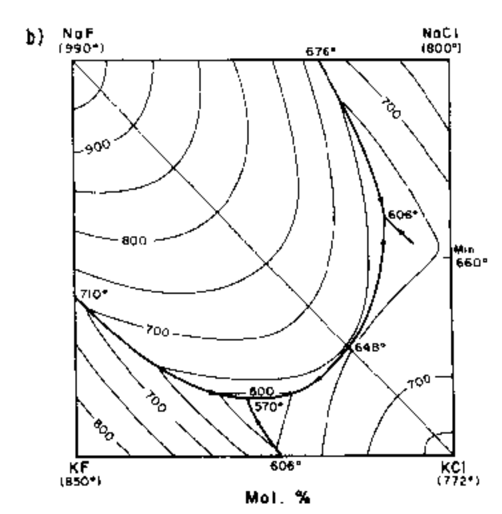


图 1-41　Na^+，K^+/F^-，Cl^-倒易体系液相面的投影图。a）根据优化的二元热力学参数计算的图；b）Polyakov（1940）的实验结果

在这个体系中，二元边中的三个是简单共晶体系，而 NaCl—KCl 二元体系有一个液相/固相线的最小值。在 570℃有一个三元共晶（图 1-41b）。NaF—KCl 对角含有一个鞍点（648℃），这个鞍点是准二元体系 NaF—KCl 的一共晶点。即：可以作出 NaF—KF 的简单二元相图，它在 648℃存在一个简单共晶。然而，另一个对角线的 NaCl—KCl 却不能构成一个准二元体系，原因是，成分在这个对角线上的液相冷却时，所凝固的固相成分不在这个对角线上。因此，对角线 NaCl—KCl 不能画出一个简单的二元相图。

对于离子电荷数不同的体系，如 Ca^{2+}，Na^+/F^-，SO_4^{2-}体系，成分最好表示成等效离子分数（例如：$X_{Ca}=2n_{Ca}/(2n_{Ca}+n_{Na})$）。

倒易体系的概念可推广到非简单盐的体系，并与亚晶格模型紧密联系起来。例如，有两个亚晶格的陶瓷溶液，如尖晶石相，也可以表示为倒易体系。间隙固溶体也可以表示为倒易体系，例如 C 溶解在 Fe—Ni 合金的体系，Fe 和 Ni 在金属点阵上起“阳离子”的作用，而 C 和空位（表示为 V）在间隙晶格上起到了“阴离子”的作用。因此，纯金属表示为“Fe_3V”和“Ni_3V”，在成分四边形角上的四个化合物分别为 Fe_3C，Ni_3C，Fe_3V 和 Ni_3V。

进一步的讨论见 Hillert 等，(1985)，Pelton (1988b) 和 Blander (1964)。

1.9.6　根据二元数据计算三元相图

在 70 个金属元素中，可构成 70! /(3! 67!) =54740 个三元体系和 916895 个四元体系。因此，既使是从测量简单三元相图的等温截面所需要的工作量的角度来看，掌握计算和估计三元或高阶相图的方法也是十分重要的。

预测相图的最有效的途径是热力学方法。近年来，国际性的 CALPHAD 研究组在这方面做出了重要的贡献，取得了很大进展。很多关键的文献发表在 CALPHAD 杂志上。

作为热力学方法的第一步，首先要分析三元体系对应的三个子体系二元相图的实验结果和热力学数据，从而建立二元体系吉布斯能的一组方程（见 1.6 节）。下一步，根据溶液的模型，应用插入方法并利用二元相的吉布斯能估计三元相的吉布斯能。最后，用公切面方法或总吉布斯能极小的算法用计算机计算出三元相图。

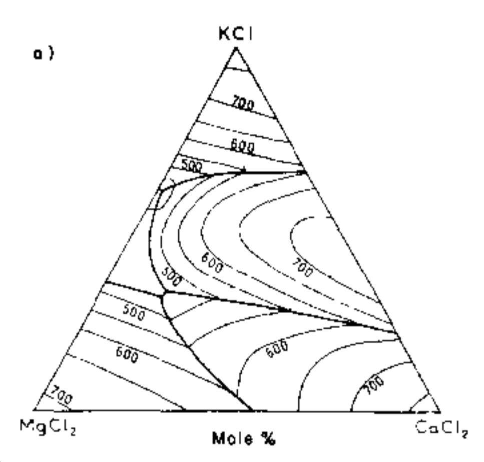
• p. 63 •

作为一个例子，我们具体估算一个三元相图。图 1-42 是 KCl—$MgCl_2$　$CaCl_2$ 体系的

实验(Ivanov1953)和理论(Lin 等,1979)液相面投影。理论估计的相图是根据三个二元子系统的热力学性质,同时利用了 Kohler (1960) 建议的三元体系的吉布斯能的方程为

$$g^{E}=(1-X_{A})^{2}g^{E}_{B/C}+(1-X_{B})^{2}g^{E}_{C/A}+(1-X_{C})^{2}g^{E}_{A/B} \quad (1\text{-}146)$$

方程中,g^{E} 为三元相某一成分的余量摩尔吉布斯能,$g^{E}_{B/C}$,$g^{E}_{C/A}$,$g^{E}_{A/B}$为 X_B/X_C,X_C/X_A 和 X_A/X_B 与三元体系成分比相同时的三个二元体系的余量吉布斯能。若二元液相以及三个二元液相都是常规溶液,则 (1-146) 式是严格的。对一般情形,(1-146) 式的物理上的解释是:粒子对相互作用(如 A 和 B 粒子)对 g^{E} 的贡献当 X_A/X_B 不变时为常数,而 C 粒子的稀释作用通过 $(1-X_C)^2$ 项(由常规溶液理论推出)计入。



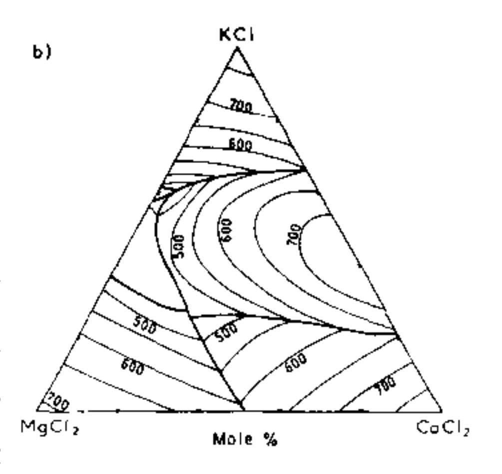


图 1-42 KCl–$MgCl_2$–$CaCl_2$ 体系液相的投影图。a) 根据优化的二元热力学参数计算的图 (Lin 等, 1979)。b) Ivanov 的实验 (1950)

这种方法估计的三元相图对许多应用是足够精确的。在 g^{E} 的插入方程中计入一两项"三元项",同时乘以可调的系数可以大大地改善计算相图和实验相图之间的符合程度。如三元项 $aX_{KCl}X_{MgCl_2}X_{CaCl_2}$(它在所有的二元相中为 0)加入方程 (1-146) 中,可以确定一个 a 值,使之最好地拟合测量的三元液相面。当然,这需要三元的测量结果,且仅需要若干个实验的液相面点就足够了而不必像实验确定整个相图那样需要大量的实验点。通过这种方法所进行的热力学计算与少量的有选择的实验测量间的耦合分析有希望大大地减少实验确定多元相图所需的工作量。

• p. 64 •

关于不同插入方法和计算方法估计三元和多元相图的综述请参阅 Ansara (1979) 和 Spencer 和 Barin (1979)。

以推广的规则溶液理论为基础提出的一些与 Kohler 方程(1-146)相似的方程也被用于从二元子体系计算三元溶液的热力学性质。这方面的讨论,请参考 Hillert (1980)。然而,对于结构更为复杂的溶液,如包括一个以上的亚晶格的溶液,或有显著的结构有序化的溶液,则必须运用其它的计算方法。

1.9.6.1 倒易三元体系 亚晶格模型

以 Na, K/F, Cl 体系(图 1-41)为例。熔盐相的摩尔吉布斯能可写为

$$g=(X_{Na}X_{Cl}g^{0}_{NaCl}+X_{K}X_{F}g_{KF}+X_{Na}X_{F}g^{0}_{NaF}+X_{K}X_{Cl}g^{0}_{KCl})+\Delta g^{ideal}_{m}+g^{E} \quad (1\text{-}147)$$

式中,X_i 为阳离子或阴离子的分数,g^{0}_{AX}是中性盐 AX 的标准摩尔吉布斯能,Δg^{ideal}_{m} 由

(1-117) 式给出，g^E 是余量项。

微分 (1-147) 式并代入 (1-25) 和 (1-34) 式得到 NaF 活度表达式

$$RT\ln a_{NaF}=-X_K X_{Cl}\Delta G^{exchange}+RT\ln (X_{Na}X_F)+g^E_{NaF} \quad (1\text{-}148)$$

式中，$\Delta G^{exchange}$为下述纯组元盐的交换反应的吉布斯能变化

$$NaCl+KF=NaF+KCl \quad (1\text{-}149)$$

$$\Delta G^{exchange}=g^0_{NaF}+g^0_{KCl}-g^0_{NaCl}-g^0_{KF}$$

方程 (1-148) 含有的 $\Delta G^{exchange}$项十分重要。这里 $\Delta G^{exchange}<0$，故 NaF 和 KCl 形成稳定相对，图 1-41 中成分四方形的 NaF－KCl 对角为稳定对角。方程 (1-148) 的右边第一项为正，因此，稳定对总是正偏离理想溶液。在相图中 (图 1-41) 表现为 NaF 和 KCl 液相面为平坦和宽的等温相区。而另一方面，不稳定的相对导致负偏离理想溶液。当 $\Delta G^{exchange}$足够负时，将在稳定对角线中间形成互溶区间 (Ricci，1964)。倒易三元体系中，尽管成分四方形四边对应的子二元体系都是理想溶液，还是存在液相不溶区。液相不互溶的原因如下：由于形成 Na^+—F^- 和 K^+—Cl^- 最近邻对在能量上比形成 K^+—F^- 和 Na^+—Cl^- 最近邻对有利，因此，NaF 和 KCl 是稳定相对。于是，NaF 和 KCl 混合在能量上是不利的，而 KF 和 NaCl 混合是有利的。

运用合适的方法从二元子体系的余量吉布斯能估计出 g^E，连同用纯盐数据计算的 $\Delta G^{exchange}$代入 (1-416) 式，可计算出相图 1-41 (a)。它与测量相图 1-41 (b) 符合得很好。

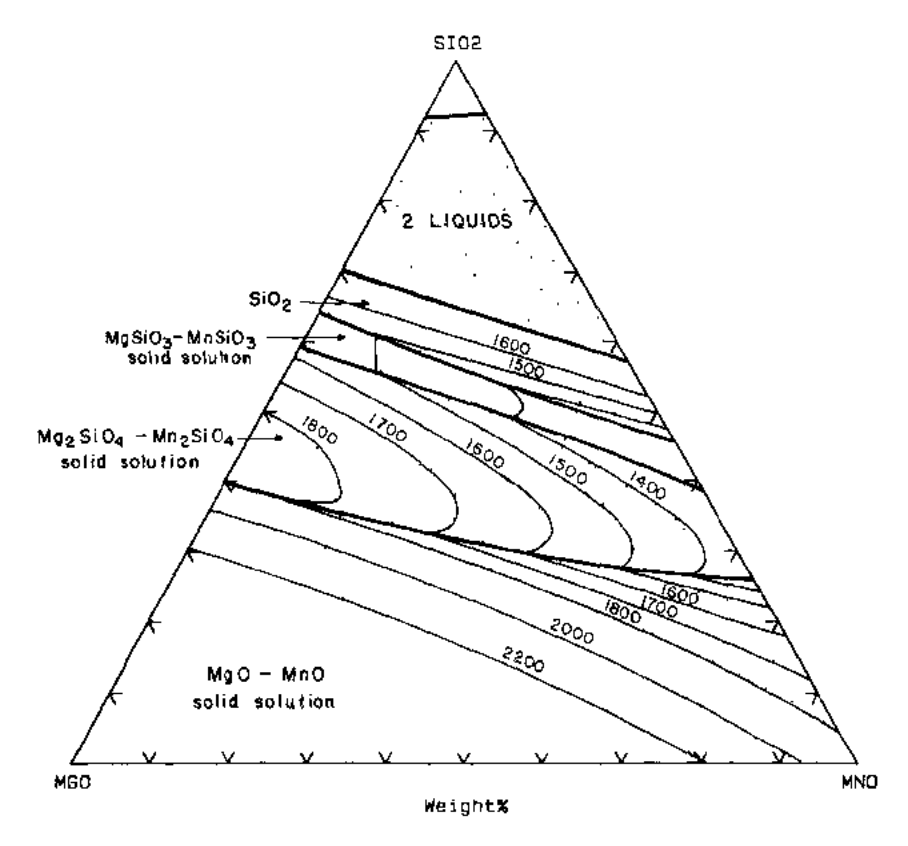


图 1-43 用准化学模型和优化的二元体系参数计算的 SiO_2—MgO—MnO 体系面的投影图

· p. 65 ·

倒易相图的计算见 Pelton (1988b)。Hillert 应用亚晶格模型计算了各种体系的相平衡，特别是一些在钢铁加工中应用的体系的相平衡。请参见 Hillert 等 (1985)。

1.9.6.2 准化学模型

1.8.6 节曾经对二元体系讨论了准化学模型在短程有序化体系中的应用。推广这个模型可以用于计算三元和多元相图 (Pelton 和 Blander, 1986; Blander 和 Pelton, 1987)。对硅酸盐体系得到了很好的结果。图 1-43 是 SiO_2—MgO—MnO 体系的液相面投影图。这个图是根据优化的二元数据计算的结果，其中利用了准化学模型分析液相，假设了固相 $MgSiO_3$—$MnSiO_3$ 和 Mg_2SiO_4—Mn_2SiO_4 是理想混合。与测量得到的相图 (Glasser 和 Osbocn, 1960) 的符合程度在实验误差之内。

1.10 相图构造的一般规则

· p. 66 ·

对一个材料科学家，相图一词通常意味着一幅等温-成分图。然而，我们已经看到有其它类型的相图，其中包括压力、化学势等等。根据其构造的拓扑性质可将这些相图划分为几何类型。

例如，恒压的二元温度成分相图 (图 1-6 至 1-8, 1-11, 1-12, 1-14, 1-15, 1-18, 1-19 等)，恒压二元压力-成分相图 (图 1-9)，3 和 4 组元的化学势-成分相图 (图 1-23, 1-24, 1-26 至 1-29) 以及定常化学势的温度成分相图 (图 1-25, 1-30)，它们遵循同一几何构造规则。它们被冠以"第二类"相图 (Pelton 和 Schmalzrid, 1973)。

1.3 节讨论的主相图属于另一类，其典型代表是单组元温度-压力相图 (图 1-44)。这"第一类"相图中，三相平衡是用三叉点表示的，两相平衡用线表示。这与吉布斯相律 (1-87) 一致。

在化学热力学中，我们谈及几种势 ϕ_i。在本章中，我们感兴趣的势包括：T (热势)、P (机械势) 和化学热 μ_A, μ_B, μ_C, …, μ_N。在 N 元体系中，有 $N+2$ 个势。这些势通过推广的吉布斯-杜亥姆方程 [比较 (1-33)] 相联系

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 \qquad (1\text{-}150)$$

在一个 N 元体系中，若选两个势 ϕ_1 和 ϕ_2，同时其它 $(N-1)$ 个势：ϕ_3, ϕ_4, …, ϕ_{N+1} 固定不变，则 ϕ_1 和 ϕ_2 所作的便是第 1 类相图。[最后一个势 ϕ_{N+2} 的变化根据 (1-150) 式确定]。

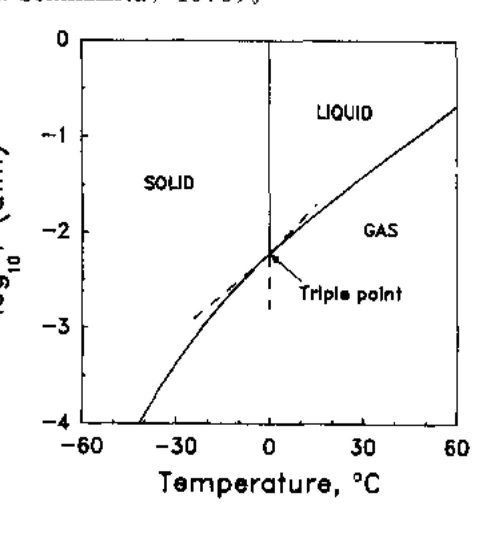


图 1-44 H_2O 的压力-温度相图

例如，在一个单元体系，势为 P, T, μ_A。图 1-44 是 P-T 图，是第 1 类相图。在一个三元体系，如 Cu—S—O 系，势为 P, T, μ_{Cu}, μ_S, μ_O。也可以重新定义组元为 Cu—SO_2—O_2 使得势为 T, P, μ_{Cu}, μ_{SO_2}, μ_{O_2}。则 μ_{SO_2}-μ_{O_2} 图在 T, P 为常数时是第 1 类相图

（图 1-1）。在四元体系，必须保持一个以上的势为常数，例如图 1-2 所示的 Fe—O—S—Cl 体系的相图，其中 p_{Cl_2}和 T 保持为常数。对 Fe—SO_2—O_2 体系，图 1-3 是 P 和 μ_{SO_2}为常数时的 T-μ_{O_2}相图。

• p. 67 •

当一个化学势与一个成分作图，而其它（$N-1$）个势保持为常数时，得到的是第二类相图。例如，二元体系的势是 P，T，μ_A，μ_B。若 P 为常数作 T-成分图或 T 为常数作 P-成分图，得到第二类相图。

对三元体系，如 Fe—Cr—O 系，势是 T，P，μ_{Fe}，μ_{Cr}，μ_{O_2}。图 1-24 是 T 和总 P 固定时的 μ_{O_2}-成分图，而图 1-25 是 P 和 p_{O_2}固定时的温度-成分图（其中 $RT\ln p_{O_2}=\mu_{O_2}-\mu_{O_2}^0$）。

在四元体系中，至少有一个以上的势为常数。图 1-27 是 Fe—Cr—S—O 体系 T 和 μ_{S_2}为常数的 μ_{O_2}-成分相图，而图 1-26 中保持为常数的是 μ_{SO_2}而不是 μ_{S_2}。

因此，第一类相图是"势-势"相图，第二类相图是"势-成分"相图。第三类相图，或"成分-成分"相图的示例是三元等温截面如图 1-35 和 1-40。

按这种划分，可以区分许多其它类型的相图。详细的讨论参阅 Pelton 和 Schmalzrid（1973）和 Pelton 和 Thompson（1975）。

1.11 吉布斯自由能的极小值

贯穿本章的中心是根据吉布斯能极小原理计算相平衡。近几年发展的计算机软件可以完成包含任意个组元和相的体系的相平衡计算。

考虑这样一个体系，其中有若干个化学剂量比的固相或液相化合物 A，B，C，…相平衡，同时还有一些气相、液相或固相溶液 α，β，γ，…。体系的总吉布斯能可写为

$$G=(n_A g_A^0+n_B g_B^0+\cdots)+(n_\alpha g_\alpha+n_\beta g_\beta+\cdots) \tag{1-151}$$

其中 n_A，n_B，…，是纯固相或液相的摩尔数；g_A^0，g_B^0，…，为纯固相或液相的摩尔吉布斯能（它们是 T 和 P 的函数）；n_α，n_β，…，是溶液相的总摩尔数；g_α，g_β，…，是溶液相的摩尔吉布斯能（它们是 T，P 和成分的函数）。给予一定的约束（如固定 T，P 和总成分），自由能极小的算法可以找到摩尔数 n_A，n_B，…；n_α，n_β，…（有些可能为 0）以及所有溶液的成分的集合，它使得总 G 极小。这是平衡相的总和。其它可以利用的约束是定容或定化学势（如 p_{O_2}固定）。

这类算法的讨论超出了本章的范围。或许最著名的通用的吉布斯能极小化的程序为 Eriksson（1975）所写的 SOLGASMIX。

当与巨大的热力学数据库相结合时，吉布斯能极小化的通用软件提供了计算相平衡的一个有力的工具。业已建立了若干这类专家系统，请参见 Bale 和 Eriksson（1990）所著的综述。

• p. 68 •

表 1-1 列出了 F*A*C*T（Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics）专家系统完成的一个计算实例。本文作者帮助建立了这个专家系统。所要计算的平衡态的条件是 $T=1400$K，总体积为 10^4，1 摩尔 SiI_4。可能出现的各产物的热力学性质可自动根

据数据库得到修正。利用 SOLGASMIXSHU 算法使总吉布斯能极小。平衡时化合物气相总摩尔数为 2.9254，并有 0.11182 摩尔的固态 Si 析出。总压力为 0.0336atm。

表 1-1　1 摩尔 SiI_4 在 1400K 和 10^4 升体积时平衡态的计算。计算使得总吉布斯能极小

SI * I_4 =		
2.9254	(0.67156	I
	+ 0.28415	SiI_2
	+ 0.24835E−01	I_2
	+0.19446E−01	SiI_4
	+0.59083E−05	SiI
	+0.23039E−07	Si
	+0.15226E−10	Si_2
	+0.21462E−11	Si_3)
	(1400.0, 0.336E−01, G)	
	+ 0.11182	Si
	(1400.0, 0.336E−01, SI, 1.0000)	

虽然所完成的计算是使总吉布斯能极小，但结果代入方程 (1-10)～(1-12) 所得的平衡常数也与实验的平衡常数相符。

另一个例子见表 1-2 (Pelton 等，1989)。这里要计算的平衡态的初始条件是 100g Fe，0.08gO_2，0.4gMn，0.3gSi 和 0.08gAr 一起混合，$T=1873$K，总压力为 1atm。数据库中含有大量溶液相及纯组元的数据。自动地校准这些数据并接近总吉布斯能的极小值。平衡时有 0.30793L 的一个气相，熔渣 0.18501g，熔钢 100.99g。计算中还考虑了其它固相，如 SiO_2 和 MnO・SiO_2，但计算结果发现在平衡时它们的摩尔数为 0。

表 1-2　反应物在 $T=1873$K 和 1atm 时计算的平衡态。所完成的计算使总吉布斯能极小

100.Fe+0.08O+0.4Fe+0.4Mn+0.3Si+0.08Ar=			
0.3079 l	(99.943	vol%	Ar
	+ 0.24987E−01	vol%	Mn
	+ 0.24069E−01	vol%	SiO
	+ 0.82057E−02	vol%	Fe
	+ 0.79044E−07	vol%	O
	+ 0.60192E−08	vol%	Si
	+0.11200E−08	vol%	O_2
	+0.35385E−15	vol%	Si_2)
	(1873.0, 1.00		, G)
+0.18501 g	(49.948	wt.%	SiO_2
	+42.104	wt.%	MnO
	+7.9478	wt.%	FeO)
	(1873.0, 1.00		, SOLN2)
+100.99 g	(99.400	wt.%	Fe
	+0.33630	wt.%	Mn
	+0.25426	wt.%	Si

续表

−0.98375E−02	wt.%	O_2)
(1873.0, 1.00		, SOLN3)
+0.00000E+00	g	SiO_2
(1873.0, 1.00		, S1, 0.96059)
—…		
+0.00000E+00	g	(MnO)
		(SiO_2)
(1873.0, 1.00		, S1, 0.35128)
+…		

溶液相的吉布斯能根据不同的模型表示成组分的函数。在1.9.6节我们讨论到，利用这些模型再利用二元（也可能是三元）子系数的实验数据可以推测出N个组元溶液的热力学性质。例如，在计算表1-2中，熔渣的吉布斯能是利用二元氧化物溶液的优化参数，根据准化学模型计算的。

• p.69 •

1.12 文 献

1.12.1 相图的汇编

二元合金相图的经典汇编是Hansen（1958）编制的，Elloit（1965）和Shunk（1969）继续了这一工作。这些汇编包括一些评述。而不加评论的汇编散见于W.G. Moffatt进行的系列的编辑。Ageer（1959—1978）编辑了大量的金属体系的二元和三元相图。到1979年为止所有二元相图汇编的索引由Moffatt（1979）完成。

包括Fe的二元相图的评论性汇编是Ortrud Kubaschewski（1982）完成的。

Ageev（1959—1978）和Guertler等（1969）编纂了三元合金相图。1955—1973间三元和多元金属相图的参考文献是Prince（1978）发表的。

自1979年起，美国金属学会与国家（美国）科学技术协会及几个国家的国家机构从事了一个计划旨在全面地评估所有二元和三元相图。

所有关于相平衡，晶体结构和热力学数据的文献由“分类编辑”进行详细的评估。这些编辑分别对一类体系负责。有关重要体系的评价常常要几页。这些评价要经过评阅并在双月刊《Bulletin of Alloy Phase Diagrams》(ASM International Materials Park，Ohio）上发表。到1990年，大约2200个二元体系从计划中的3000个中筛选出来。大约1900个评论的缩写本分两卷出版（Massalki，1986），计划在1990年发表2750个二元体系相图的评价结果。当某一分类的评估完成后（如所有Cu的二元相图），将作为ASM丛书系列的一套丛书出版（ASM International Materials Park，Ohio）。到1990年，已经出版了丛书的7个二元和6个三元的分类。

超过8000个二元、三元和多元陶瓷体系的相图（包括氧化物、卤化物、碳化物、硫化物等）编辑为7卷系列出版，“Phase Diagrams for Ceramists” (Levin等，1964—1989)。较早的卷是不加评论的编辑，近年的卷集含有评论。

无水盐体系的相图由 Voskresenskaya (1970) 和 Robertson (1966) 编撰。

Wisniak (1981) 编辑了各种体系的各种类型的二元和多元相图的大量的参考文献。

1.12.2 热力学的汇编

· p.70 ·

已经出版了几种纯物质热力学数据的汇编，包括 JANAF Tables (Chase 等，1985)，Barin 等 (1977)，Barin (1989)，Robie 等 (1978) 和 Mills (1974) 编辑的书，以及国家标准和技术协会 (Washington，D.C.) 编撰的系列丛书。

比较难于找到的是有关溶液性质（活度，混合焓，…）的汇编。Hultgren 等发表了一些二元合金的性质。Wisniak 和 Tamir (1978) 提供了各种溶液性质的参考文献。

1.6.1 节讨论的热力学/相图优化方法应用于许多合金、陶瓷和其它体系中。这些结果发表于 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) Journal，它由 Pergamon Press 公司自 1977 年开始出版。其它汇编，如 "Alloy Phase Diagrams" 和 "Phase Diagrams for Ceramists" (Vol.7)，也包含一些这种方法讨论的结果。

材料科学家现在可以利用化合物和溶液热力学性质的数据库。这些数据库包括 F*A*C*T (Facility for the Analysis of Thermodynamics) 软件包，SGTE (Scientific Group Thermodynamics Europe)（联系地址：Materials Research Center，The Royal Institute of Technology。Stockholm，Sweden)。冶金热化学数据库的综述请参见 Bale 和 Eriksson (1990)。

材料科学所感兴趣的体系的热力学性质和相图的参考文献的数据库——所谓 THERMDOC，每月可从 Thermodata (Domaine Universitaire，Saint-Martin d'Here，France) 得到。THERMDOC 也可通过 F*A*C*T 得到。

1.12.3 一般读物

相图的理论，测量和应用在许多教科书中均有论述，这里仅列出若干种。

冶金相图的经典讨论为 Rhines (1965) 所写。Prince (1966) 仔细讨论了多元相图的几何学。Alper(1970—1978)编辑的 5 卷著作讨论了材料科学中相图的许多方面。Bergeron 和 Risbud (1984) 给出了相图导论，特别注意到其在陶瓷体系的应用。

在 CALPHAD Journal (Pergamon Press) 中可找到很多文章讨论热力学和相图间的关系。

关于热力学数据和相图的测量方法的讨论已超出了本章的范围。对热力学性质的测量，推荐 Kubaschewski 和 Alcock(1970)的文章。而相图的测量参考 Pelton(1983)，Raynor (1970)，MacChesney 和 Rosenberg (1970)，Buckley (1970) 和 Hume-Rothery 等 (1952)。

1.13 致　谢

感谢 Mr. Jacques Desrochers 准备了本章的插图。感谢 Mrs. Johanne Gaulin 在准备本章手稿中给予的帮助。

1.14 参考文献

Ageev, N. V. (Ed.) (1959—1978). *Phase Diagrams of Metallic Systems*, Vols. 1—22. Moscow: Acad. Sci. USSR.

Alabyshev, A. F., Morachevskii, A. G. (1957). *Z. Neorg. Khim.* 2, 669—675.

Alper, A. M. (Ed.) (1970—1978). *Phase Diagrams-Materials Science and Technology*, Vols. 1—5. New York: Academic.

Ansara, I. (1979). *Internat. Met. Rev.* 238, No. 1. 20.

Bale, C. W. (1990). *Canad. Metall. Quart.*, in press.

Bale, C. W., Eriksson, N. G. (1990). *Canad. Metall. Quart.* 29, 105—132.

Bale, C. W., Pelton, A. D. (1983). *Metall. Trans.* 14B, 77—84.

Bale, C. W., Pelton, A. D., Thompson, W. T. (1986). *Canad. Metall. Quart.* 25, 107—112.

Barin, I. (1989), *Thermochemical Data of Pure Substances.* 2. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.

Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O. (1977), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances.* Berlin: Springer Verlag.

Bartlett, H. E., Neethling, A. J., Crowther, P. (1970), *J. Chem. Thermo.* 2, 523—534.

Bergeron, C. J., Risbud, S. H. (1984), *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics.* Columbus, Ohio: Amer. Ceramic Soc.

Blander, M. (1964), *Molten Salt Chemistry.* New York: Interscience, Ch. 3.

Blander, M., Pelton, A. D. (1987), *Geochim. et Cosmochim. Acta* 51, 85—95.

Bray, H. F., Bell, F. D., Harris, S. J. (1961—1962), *J. Inst. Metals* 90, 24.

Buckley, R. A. (1970), in: *Techniques of Metals Research*, Vol. IV, Part 1: Rapp, R. A. (Ed.). New York: Interscience.

Chase, M. W. (1983). *Bull. Alloy Phase Diag.* 4, 124.

Chase, M. W., Davies, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A., Syverud, A. N. (1985), *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed. New York: Amer. Inst. Physics.

Chu, W. F., Rahmel, A. (1979). *Rev. High-Temp. Mater.* *IV*, 139.

Dessureault, Y., Pelton, A. D. (1990), *J. Electrochem. Soc.*, in press.

Doman, R. C., Barr, J. B., McNally, R. N., Alper, A. M. (1963), *J. Am. Ceram. Soc.* 46, 313—316.

Dörner, P., Henig, E.-Th., Krieg, H., Lucas, H. L., Petzow, G. (1980), *Calphad Journal* 4, 241.

Elliott, R. P. (1965), *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement. New York: McGraw-Hill.

Eriksson, N. G. (1975), *Chemica Scripta* 8, 100—103.

Findlay, A. (1951), *The Phase Rule*, 9th ed., revised by Campbell, A. N., Smith N. A. New York: Dover.

Flory, P. J. (1941), *J. Chem. Phys.* 9, 660.

Flory, P. J. (1942), *J. Chem. Phys.* 10, 5.

Fowler, R. H., Guggenheim, E. A. (1939). *Statistical Thermodynamics.* Cambridge: Cambridge Univ. Press. pp. 350—366.

Garrels, R. M., Christ, C. L. (1965). *Solutions Minerals and Equilibria.* New York: Harper and Row.

Ginsberg, A. S. (1909), *Z. Anorg. Chem.* 61, 130.

Glasser, E. P., Osborn, E. F. (1960), *J. Amer. Ceram. Soc.* 43, 136.

Guertler, W., Guertler, M., Anastasiadias, E. (1969). *A Compendium of Constitutional Ternary Diagrams of Metallic Systems*, *WADC Tech. Report* 58—615 (Parts I, II, III). Springfield, Va.: U. S. Dept. Commerce.

Guggenheim, E. A. (1935), *Proc. Roy. Soc.* A148, 301.

Gulbransen, E. A., Jansson, S. A. (1970), *Proc. Symp. Electrochem. Soc. Fall meeting* 1969. New York: The Electrochem. Soc., pp. 3—51.

Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill.

Harshe, G., Venkatachalam, S. (1984), *J. Metals* 36, 34.

Hauffe, K. (1940). *Z. Elektrochem.* 46, 348—356.

Hensel, F. (1979), *Adv. Phys.* 28, 555—594.

Hillert, M. (1980), *calphad Journal* 4, 1

Hillert, M., Jansson, B., Sundman, B., Agren, J. (1985). *Metall. Trans.* 16A, 261—266.

Holm, J. L. (1965), *Acta Chem. Scand.* 19, 638.

Hong, K. C., Kleppa, O. J. (1976), *J. Chem. Thermodyn.* 8, 31.

Huggins, M. L. (1942), *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 43, 1.

Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelly, K. K., Wagman, D. D. (1973). *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements and*

Binary Alloys. Metals Park,Ohio:Am. Soc. of Metals.

Hume-Rothery, W., Christian, J. W., Pearson, W. B. (1952), *Metallurgical Equilibrium Diagrams*. London: Inst. Phys.

Inden, G. (1982). *Bull. Alloy Phase Diag.* 2, 412.

Ingraham, T. R., Kellogg, H. H. (1963), *TMS-AIME* 227, 1419.

Ingraham, T. R., Kerby, R. (1967), *Canad. Metall. Quart.* 6, 89.

Ivanov, A. I. (1953). *Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshchei Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR* 23, 197.

Katsura, T., Muan, A. (1964), *TMS-AIME* 230, 77.

Kellogg, H. H., Basu, S. K. (1960), *TMS-AIME* 218, 70.

Kleinstuber, T. (1961), Ph. D. thesis, Univ. Munich, Germany.

Kohler, F. (1960). *Monatsh. Chemie* 91, 738.

Köster, W., Dullenkopf, W. (1936), *Z. Metalk.* 28, 309.

Kubaschewski, O. (1982), *Iron-Binary Phase Diagrams*. New York: Springer Verlag.

Kubaschewski, O., Alcock, C. B., (1979), *Metallurgical Thermochemistry*. 5th ed. New York: Pergamon Press.

Kurnakow, N. S., Kusnetzow, A. N. (1907), *Z. Anorg. Chem.* 52, 173—185.

Lantratov, M. F., Mikhailova, A. G. (1971), *Zh. prikl. Khimii* 44, 1778-1784.

Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. (1964), *Phase Diagrams for Ceramists*; (1969) Supplement; Levin, E. M., McMurdie, H. F. (1975), Supplement; Roth, R. S., Negas, T., Cook, L. P. (1981, 1983) Supplements; Roth, R. S., Dennis, J. R., McMurdie, H. F. (1987) Supplement, Cook, L. P., McMurdie, H. F. (1989) Supplement. Columbus, Ohio: Am. Ceramic Soc.

Lewis, G. N., Randall, M. (1961), *Thermodynamics*, revised by Pitzer, K. S., Brewer, L. NewYork: McGraw Hill.

Li, L. (1990), Ph. D. thesis, Ecole Polytechnique, Montreal.

Lin, P.-L., Pelton, A. D., Bale, C. W. (1979), *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 414—422.

Lipson, H., Wilson, A. J. C. (1940), *J. Iron Steel Inst.* 142, 122.

Lukas, H. L., Henig, E.-Th., Zimmermann, B. (1977), *Calphad Journal* 1, 225.

MacChesney, J. B., Rosenberg, P. E. (1970), in: *Phase Diagrams Materials Science and Technology*, Vol. 1: Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic, Ch. 3.

Maiorova, E. A., Morachevskii, A. G., Kovalenko, S. G. (1976), *Elektrokhimiya* 12, 313—314.

Massalski, T. (1986), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vols. 1 and 2. Metals Park, Ohio: Am. Soc. of Metals.

Masson, C. R. (1965), *Proc. Roy Soc.* A287, 201.

Mathewson, C. H. (1906), *Z. Anorg. Chem.* 50, 180—187.

McAlister, A. J. (1982), *Bull. Alloy Phase Diag.* 3, 177.

Mills, K. C. (1974), *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*. London: Butterworths.

Miodownik, A. P. (1982), *Bull. Alloy Phase Diag.* 2, 406.

Moffatt, W. B. (1979), *The Index to Binary Phase Collections*, Schenectady. N. Y.: General Electric Corp.

Navrotsky, A. (1975), *Am. Mineral.* 60, 249-256.

Pehlke, R. D. (1973), *Unit Processes of Extractive Metallurgy*. New York: Elsevier.

Pelton, A. D. (1983), in: *Physical Metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, Ch. 7.

Pelton, A. D. (1988a), *Bull. Alloy Phase Diag.* 9, 41—46.

Pelton, A. D. (1988b), *Calphad Journal* 12, 127—142.

Pelton, A. D., Bale, C. W. (1986), *Metall. Trans.* 17A, 1057—1063.

Pelton, A. D., Blander, M. (1984), *Proc. AIME Symp. on Molten Salts and slags*. Warrendale, Pa.: The Metall. Soc. AIME, pp. 281—294.

Pelton, A. D., Blander, M. (1986), *Metall. Trans.* 17B, 805—815.

Pelton, A. D., Schmalzried, H. (1973), *Metall. Trans.* 4, 1395—1404.

Pelton, A. D., Schmalzried, H., Sticher, J. (1979), *J. Phys. Chem. Solids* 40, 1103—1122.

Pelton, A. D., Thompson, W. T. (1975), *Prog. Solid State Chem.* 10, part 3, 119.

Pelton, A. D., Thompson, W. T. Bale, C. W., Eriksson, N. G. (1989), *High Temp. Sci.*, in press.

Petric, A., Pelton, A. D., Saboungi, M.-L. (1988a), *J. Electrochem. Soc.* 135, 2754—2760.

Petric, A., Pelton, A. D., Saboungi, M.-L. (1988b), *J. Chem. Phys.* 85, 5070—5077.

Philips, B., Muan, A. (1958), *J. Am. Ceram Soc.* 41, 148.

Pilgrim, R. F., Ingraham, T. R. (1967), *Canad. Metall. Quart.* 6, 333.

Prince, A. (1966), *Alloy Phase Equilibria*. Amsterdam: Elsevier.

Prince, A. (1978), *Multicomponent Alloy Constitution Bibliography* 1955—1973. London: The Metals Soc.

Polyakov, V. D. (1940), *Izv. Sektora Fiz. -Khim. Analiza Inst. Obshchei Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR* 13, 308.

Raynor, G. V. (1970), in: *Physical Metallurgy*, 2nd ed.; Cahn, R. W. (Ed.). Amsterdam: North Holland, Ch. 7.

Rhines, F. N. (1956). *Phase Diagrams in Metallurgy*. New York: McGraw-Hill.

Ricci, J. E. (1964), in: *Molten Salt Chemistry*; Blander, M. (Ed.). New York: Interscience, Ch. 4.

Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R. (1978), *Thermodynamic properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures*. Washington: U. S. Government Printing Office.

Robertson, W. D. (Ed.) (1966), *Binary Phase Diagrams of Halide Salts*. U. S. At. En. Comm. Contract AT (30-1) 2723, Washington: Clearinghouse for Federal Scientific and Tech. Info.

Roos, G. D. (1916). *Z. Anorg. Chem.* 94, 329—357.

Saboungi, M. -L., Herron, S. J., Kumar, R. (1985), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, 375—380.

Sangster, J., Pelton, A. D. (1987), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16, 509—561.

Schenck, H., Frohberg, M. G., Nunninghof, R. (1964), *Arch. Eisenhütten* 35, 269—277.

Shatynski, S. R. (1977), *Oxidn. Metals* 11, 307.

Shunk, F. A. (1969). *Constitution of Binary Alloys*. Second Supplement. New York: McGraw-Hill.

Spencer, P. J., Barin, I. (1979), *Mater. Eng. Appl.* 1, 167.

Sticher, J., Schmalzried, H. (1976), *Arch. Eisenhutten* 47, 261—266.

Stringer, J., Whittle, D. P. (1977), *Rev. Int. Htes. Temp. Refract.* 14, 6.

Temkin, M. (1945), *Acta Phys. Chim. USSR* 20, 411.

Van Laar, J. J. (1908). *Z. Phys. Chem.* 63, 216; 64, 257.

Voskresenskaya, N. K. (Ed.) (1970), *Handbook of Solid-Liquid Equilibria in Systems of Anhydrous Inorganic Salts*. Vol. 1, TT69-55079/1, AEC-tr 69831/3, UC-4. Washington: U. S. At. En. Comm. and Nat'l. Sci. Foundation.

Weeks, J. R., Davies, H. A. (1964), AEC Report, Conf. 660712-1, BNL-10372.

West, D. R. F. (1965), *Ternary Equilibrium Diagrams*. New York: McMillan.

Whiteway, S. G., Smith, I. B., Masson, C. R. (1970), *Canad. J. Chem.* 48, 33.

Wisniak, J. (1981), *Phase Diagrams: A Literature Source Book*, Vols. 1 and 2. New York: Elsevier.

Wisniak, J., Tamir, A. (1978), *Mixing and Excess Thermodynamic Properties: A Literature Source Book*. New York: Elsevier.

Wu, P. (1990). Ph. D. thesis, Ecole Polytechnique, Montreal.

2 晶态固体中的扩散

Graeme E. Murch
Department of Mechanical Engineering, University of Newcastle, N. S. W., Australia
（李百秦 译 郭新立 校）

目录

符号与缩语表

符号	含义
a	点阵参数
b_1，b_2	溶剂增强因子
B_1，B_2	溶质增强因子
C，C_i	浓度：单位体积内第 i 组元的粒子数
c_A，c_B，c_i，c_V，c_P	分别为金属 A、金属 B、第 i 组元、空位、配对间隙子的摩尔浓度
D	扩散系数（单位：$m^2 \cdot s^{-1}$）
D'	短路扩散系数
$\tilde{D}$	集体扩散系数或者相互扩散系数
D^*	示踪原子扩散系数
D_A^I，D_B^I，…	金属 A，B，…的内禀扩散系数或者偏扩散系数
D_l	点阵扩散系数
D_σ	由离子电导率导出的扩散系数
D^0	指数前因子
e	电子电荷

E_v^f	空位形成能
E_b，E_B	杂质-位错间的结合能（杂质-空位间的结合能）
f，f_1（f_c）	示踪原子相关因子，物理相关因子
F_v^f	形成空位的 Helmholtz 自由能
g	配位数
G^m	吉布斯徙动自由能
H_v^f	空位形成焓
H^m	徙动焓
H_R	Haven 比
J	原子通量
k	玻尔兹曼常量
K	平衡常数
L	唯象系数
l	晶粒边界之间的距离（平均晶粒直径）
l	位错钉扎点之间的距离
m	质量
$\bar{P}_{AV}$	空位利用率因子
Q	扩散激活能
$\boldsymbol{R}$	位移矢量
$\Delta \boldsymbol{R}_i$	第 i 组元的总位移
r，r_q	原子的跳跃距离，电荷 q 的跳跃距离
S_v^f	空位形成熵
S^m	徙动熵
t	时间
T	温度
$T_{M.Pt.}$	熔点温度
u	迁移率
V	体积
x	距离，坐标
X_i（X_v）	作用于第 i 组元（空位上的）驱动力
Z_i	第 i 组元的电荷数
γ	活度系数
Γ，（Γ_q，Γ_i）	跳跃频率，（电荷 q 的跳跃频率，第 i 组元的跳跃频率）
μ	化学势
ν	振动频率
σ	离子电导率
ω	交换频率
CASCAD	计算机码
DEVIL	计算机码
erf	高斯误差函数
SIMS	二次离子质谱术

“在研究凝聚态物质的科学和技巧方面，基本的扩散过程是非常重要的，同时也是普遍存在的，它的普适性永远不会消失，而且这还是一个没有真正解决的问题。这个问题始终是重要的。”

D. Lazarus，1984

2.1 引　言

材料科学中的许多现象均在某些方面依赖于扩散。烧结、氧化、蠕变、沉淀、固态化学反应、相变以及晶体生长等都是一些常见的例子，甚至于材料的热力学特性和材料的结构常常也是由扩散决定的，或者更确切地说，扩散是不可缺少的。上述现象的大部分是本丛书中其他作者论述的专题，本章所涉及的内容是扩散过程本身的基本规律。要以如此篇幅的一章文字来对有理由被称为扩散基本规律的所有方面作出公平评判即使介绍性地评判，也几乎是不可能的。我们倾向于适当地强调扩散与相关效应或记忆效应有关的那些方面，而不是简单地涉及到扩散的整个范围。这仅仅是对相关效应的重视，因为扩散中的种种相关效应的研究范围最近或许已经有了很大的扩展，而这些扩展通常还没有被人们很好地理解，但并不能看成这是对那些已经常常取得令人注目的进展的其它方面所作的是否重要的评价。

该专题内容的深度一般地是介绍性的，并没有假设读者具有固态扩散的预备知识。在有可能之处，我们引导读者阅读更详细的教科书、评述及资料汇编。

2.2 宏观扩散

2.2.1 菲克定律

虽然固体中原子的扩散，或者原子徙动（atomic migration），总是在温度高于绝对零度时出现，对于宏观上可测量的扩散则需要有一定的浓度梯度（concentration gradient）。当某一特定种类的原子在一个方向上存在这样的浓度梯度 $\partial C/\partial x$（其中，C 是浓度，譬如说是单位体积内的粒子数；x 是距离）时，就在浓度梯度方向上形成了该特定种类的原子通量（flux of atoms）J。把原子通量和浓度梯度联系起来的定律就是菲克第一定律（Fick's first law），对于各向同性介质或者立方晶体，菲克第一定律可以表示成

$$J=-D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2-1}$$

在 $\partial C/\partial x$ 前面的比例因子或“系数”被称为“扩散系数”（diffusion coefficient），有时也被称为“扩散率”（diffusivity）。在推荐的 SI 国际单位制中，D 的单位是 $m^2 \cdot s^{-1}$，但是在大部分文献中，仍然使用原来惯用的 c. g. s. 单位制，其 D 的单位是 $cm^2 \cdot s^{-1}$。在式(2-1)中，负号的出现是因为通量的方向与对应的浓度梯度的方向相反，当然也可以把这个负号吸收到 D 中去，然而实际情况是把 D 作为一种正量来处理则更方便。

当有外力例如电场力也作用于该系统时，可以把菲克第一定律更一般的表示式写成为

$$J=-D\frac{\partial C}{\partial x}+\langle v\rangle C \tag{2-2}$$

·p. 80·

上式中，$\langle v\rangle$ 是作用于粒子上的外力所产生的质心平均速度。式（2-2）右边的第一项是扩散项，第二项是漂移项（the drift term），请注意，这两项是各自独立的。这里假设外力是逐渐地施加于该系统，因此该系统经过一系列平衡态而运动。当外力突然地作用于该系统时，该系统有可能偏离平衡态，这些情况以及外力的各种类型由 Flynn（1972）在对有关的应力作用下的扩散所作的一般性研究中进行了考虑。

对于固态扩散测量，单独地运用非克第一定律［式（2-1）］并不是特别有效，因为除非该系统已经处于稳定状态，要测量原子通量实际上是不可能的。此外，由于固态扩散率一般都不大，要使系统达到稳定状态可能需要非常长的时间。在很少的几种情况中，系统有高的固态扩散率，例如碳在奥氏体钢中的扩散（Smith，1953），此时我们可以测量系统的定态通量和浓度梯度，从而运用式（2-1）直接得到扩散率。

为了奠定测量扩散系数的基础，我们通常将式（2-1）与连续性方程

$$\frac{\partial J}{\partial x}=-\frac{\partial C}{\partial t} \tag{2-3}$$

结合起来，结果得到非克第二定律（Fick's second law）：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{2-4}$$

如果扩散系数与浓度无关，则扩散系数也与位置无关，那么我们可以把式（2-4）简写成

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2-5}$$

人们有时把上面的二阶偏微分方程（2-5）［或式（2-4）］称为“扩散方程”（diffusion equation）。我们用同样的方法也可以把式（2-2）改写成

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)-\frac{\partial}{\partial x}(\langle v\rangle C) \tag{2-6}$$

如果 $\langle v\rangle$ 和 D 都与 C 无关，还可以把上式写成

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}-\langle v\rangle\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2-7}$$

为了得到扩散方程的解，我们必需建立初始条件和边界条件。一旦得到扩散方程的解 $C(x, t)$，扩散系数本身作为一个常数就可以通过把实验曲线与分析解的曲线进行拟合而得到。下面我们将对由几种熟知的初始条件和边界条件求出的扩散方程的分析解进行重点讨论。

让我们先来考察扩散方程（2-5）的几组解。在一种非常普通地用于研究“自”扩散和杂质扩散的实验装置中，把总量为 M 的放射性同位素沉淀成非常薄的薄层，这一薄层如同一块三明治（a sandwich）的中间夹层那样夹在两个厚度为“无限”的全同试样之间。当扩散进行了一段时间 t 之后，扩散组元的浓度可以用下式表示：

$$C(x,t)=\frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\{-x^2/4Dt\} \tag{2-8}$$

其曲线在图2-1中绘出。如果该沉淀物不是被沉淀成三明治的夹层，而是置于试样表面的

薄层，那么就要把$C(x,t)$加倍。

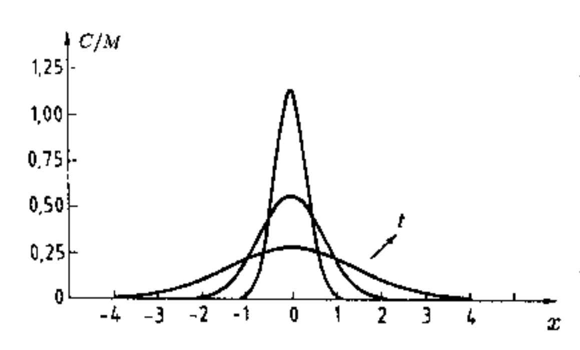


图2-1　式（2-8）的时间演化曲线

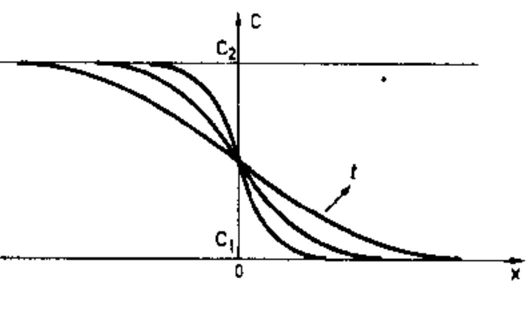


图2-2　式（2-12）的时间演化曲线

在另一个实验装置中，扩散组元的表面浓度C_s在一段时间t内被维持为常数，这可能是把扩散介质的基体表面暴露在扩散组元的气氛中。而扩散介质基体是厚的，或者说是数学上的无限厚。此时，扩散方程的解为

·p. 81·

$$\frac{C(x,t)-C_s}{C_0-C_s}=\text{erf}\{x/2\sqrt{Dt}\} \tag{2-9}$$

式中，C_0是扩散组元在扩散介质基体中的起始浓度或者背景浓度，erf 是由下式确定的高斯误差函数，

$$\text{erf}z=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z \exp\{-u^2\}\ \text{d}u \tag{2-10}$$

在大部分现代计算机中，这个高斯误差函数作为一种科学程序库函数，现在可以很方便地得到。在数学函数手册中也能找到这个高斯误差函数用级数展开的精确表示式。

从扩散介质基体中吸取［或者失去，实际上是失去，究竟是吸取还是失去，这依赖于C_s和$C(x,\ t)$的相对数值］的扩散组元的总量S是

$$S(t)=[2/(C_0-C_s)]/A(Dt/\pi)^{1/2} \tag{2-11}$$

式中，A是样品的表面面积。

再一个常见的实验装置是两块无限大的样品并列地放在一起，其中一块样品具有均匀的扩散组元的浓度为C_0，另一块为C_1。经过时间t之后，扩散方程的解为

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_1-C_0}=\frac{1}{2}[1-\text{erf}\{x/2\sqrt{Dt}\}] \tag{2-12}$$

上式给出了扩散组元的浓度分布随时间的演化，其曲线如图2-2所示。

在这种实验装置正在被使用的大多数场合，还涉及到化学成分梯度所引起的扩散。对应的扩散系数常常依赖于浓度（见第2.2.2.3节），式（2-12）就不再适用，必须求出扩散方程(2-4)在$D=D(C)$时的解。众所周知的一种求解方法是通常被称为玻尔兹曼-Matano图解积分法，现在将对这种图解积分法作一简单论述。

当扩散系数依赖于浓度时，扩散方程的通解可以表示成（Boltzmann，1894；Matano，1933）

$$D(C')=-\frac{1}{2t}\left(\frac{\partial x}{\partial C}\right)_{C'}\int_{C_1}^{C'} x\text{d}C \tag{2-13}$$

其中，

$$\int_{C_1}^{C_0} x\mathrm{d}C = 0 \tag{2-14}$$

Borg 和 Dienes（1988）详细论述了如何使用这种解析方法。

·p. 82·

在相互扩散的许多实际情形中，被横越的有关相图将会使双相区域或者新相出现。这并不偶然地意味着所有的平衡相都会出现。玻尔兹曼-Matano 图解积分法仍然可以运用于浓度分布的单相区域。如果新相的生长由扩散控制，那么新相的生长通常可以由抛物线型时间定则来描绘。Philibert（1985）详细地论述了这些问题。

上面给出的扩散方程的这些解仅仅是在固态扩散过程中经常遇到的扩散方程求解的一部分，大量其它情形下的扩散方程的解已经由 Carslaw 和 Jaeger（1959）、Grank（1975）等给出。

2.2.2 扩散系数的类型

对于非扩散问题方面的专家来说，由于扩散方面的术语在文献中不统一，通常用到的各种扩散系数的解释和意义可能会引起混淆。我们力图在这里尽可能地澄清这种情况。

2.2.2.1 示踪原子扩散系数或者自扩散系数

让我们来考察一块完全退火的纯金属样品。虽然各个原子在样品内以某一速率扩散，其扩散速率取决于温度，然而从宏观的角度来看，似乎什么事情也没有发生。为了能够从宏观上观察到扩散现象，我们必须在样品内强行地建立某种浓度梯度。对于纯金属样品，人们通常使用该金属的某种放射性原子作为示踪原子。利用放射性示踪原子而测量到的扩散系数被人们称为示踪原子扩散系数（tracer diffusion coefficient），用符号 D^* 表示。由于示踪原子的化学性质与基质原子相同，因此示踪原子的扩散系数也被称为自扩散系数(self-diffusion coefficient)，虽然该术语有时也保留着用于示踪原子的扩散系数除以示踪原子关联因子 f（见2.3.1.3节）。同样的想法可以立即推广应用于各种合金和化合物。然而，在推广应用于合金和化合物时，我们必须始终小心，因为一种化学成分梯度并不是在没有扰动的情况下强加于试样内部。例如，为了测量在非理想配比的化合物例如 UO_{2+x} 中氧的自扩散系数，假定氧分压与样品内的氧成分已经达到化学平衡，人们可以把^{18}O（氧的一种稳定同位素，可以用核分析方法或者二次离子质谱仪来检测）从气相中扩散进入样品。可供选择的另一种方法是，如果 $U^{18}O_{2+x}$与基体具有相同的化学成分，可以在样品 UO_{2+x}的表面上沉淀一层 $U^{18}O_{2+x}$。

2.2.2.2 杂质扩散系数和溶质扩散系数

为了测量杂质扩散系数(impurity diffusion coefficient)，现在的示踪原子是杂质原子，它与基质原子的化学性质不同。然而杂质浓度必须相当地低，以至于不存在化学成分梯度。当然，在样品已经含有同样浓度的杂质时，严格地说，应该允许示踪杂质原子扩散进入这个样品。实际上，示踪杂质原子的浓度通常被维持得非常低，故这一步不是必需的。因为杂质总是处于稳定的固溶体内（除非是注入杂质），所以杂质常常被称为溶质，杂质

扩散系数有时也被称为无限稀释固溶体中的溶质扩散系数（solute diffusion coefficient at infinite dilution）。然而，溶质扩散系数这个术语常“保留着”用于稀释固溶体合金，对于稀释固溶体合金，人们还常常测量溶剂扩散系数（solvent diffusion coefficient）。根据这些实验的来龙去脉，无论是溶质扩散系数还是溶剂扩散系数通常都依赖于溶质含量，参见第2.4.2节。如同自扩散实验那样，在所有的这些实验中，样品的化学成分必须在扩散过程中基本上保持不变，否则，就成为化学扩散实验。

•p. 83•

2.2.2.3　化学扩散系数或相互扩散系数

到目前为止，我们已经讨论的那些扩散系数都是在没有化学成分梯度的样品中测到的扩散系数。化学扩散是存在化学成分梯度时发生的扩散过程。正是描述这一类过程的扩散系数产生了严重的混淆。让我们来考察几个实例是有益的。

首先考察在赝单分量体系（pseudo-one-component system）中的扩散。一个例子是吸附的单原子层向试样表面的洁净部分进行扩散。另一个例子是两个金属样品之间的扩散，这两个金属样品唯一的区别就在于高度易动的填隙子例如氢原子的相对浓度不同。再一个例子是两个非理想配比的化合物（nonstoichiometric compound）之间的扩散，例如 $Fe_{1-\delta}O$ 和 $Fe_{1-\delta}O$ 之间的扩散。在所有的这些例子中，扩散过程仅与单一种类的原子有关，单一种类原子的扩散使系统具有共同的成分（这就是可以将其考虑为赝单分量体系的原因）。这类扩散过程通常可以描绘成一些空着的点阵格位与原子间的相互扩散。描述这类过程的扩散系数通常被称为化学扩散系数（chemical diffusion coefficient），有时被称为相互扩散系数（interdiffusion coefficient），偶然地也被称为集体扩散系数（collective diffusion coefficient），一般地用符号 $\tilde{D}$ 来表示。对于这些赝单分量体系，首选的名称是化学扩散系数。一般说来，化学扩散系数并不等价于自扩散系数，因为化学扩散效应起源于化学成分梯度，参见式（2-100）。

在二元替代式固溶体中，化学扩散常常被称为相互扩散。一个典型的情况是把纯金属 A 与纯金属 B 粘合在一起，高温下就会出现扩散。虽然 A 原子和 B 原子都在运动，但只需要确定一个浓度分布，譬如说是 A 的浓度分布，（B 的浓度分布并不包含新的信息）。采用玻尔兹曼-Matano 图解积分法（例如，见第2.2.1节），由浓度分布所获取的扩散系数被称为相互扩散系数，并用符号 $\tilde{D}$ 来表示。这类情形的扩散系数有时被不严格地称为化学扩散系数或者互扩散系数（mutual diffision coefficient）。用单一的扩散系数就能充分地描述扩散偶的浓度分布的变化。相互扩散系数由于其特殊重要的意义，是一个经常被金属性能数据参考书（Brandes 1983；Mehrer，1990）搜集引用的参数。除此之外，还请看下一节对 $\tilde{D}$ 所作的进一步论述。

2.2.2.4　内禀扩散系数或偏扩散系数

在上面描述的赝单分量体系中，点阵原子的扩散速率和空格位的扩散速率必须相等。与赝单分量体系不同的是，在替代式二元合金中，由于元素 A、B 各自对应的自扩散系数不一样，因此元素 A，B 各自的扩散速率通常是不相等的。在相互扩散实验中，这意味着在垂直于扩散方向的任意一个点阵平面上都有扩散原子的净通量流过。如果点阵格位的

总数保持不变，那么在扩散区域内的每个点阵平面必须发生移动来补偿原子的扩散流动。相对于样品处于扩散区域外的那些部分所发生的这种点阵平面移动，譬如说是样品的各个端面的移动，被称为 Kirkendall 效应。Kirkendall 效应能够通过观察惰性标记的徙动来测定，所谓的惰性标记通常是不溶解的细线，这些细线在实验之前就被制备在该样品内部。所作的假设是这些细线跟随着它们周围的点阵运动。

•p. 84•

D_A^I 和 D_B^I 为元素 A 和 B 的内禀扩散系数 (intrinsic diffusion coefficient)，它们以相对于局部点阵平面的 A 和 B 的通量作为参考来定义

$$J_A' = -D_A^I \frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{2-15}$$

和

$$J_B' = -D_B^I \frac{\partial C_B}{\partial x} \tag{2-16}$$

这些扩散系数有时也被称为偏扩散系数 (partial diffusion coefficient)。

如果把样品处于扩散区域之外的那些部分作为参考，在扩散区域内所测量到的某个点阵平面的速度 (Kirkendall 速度) 为 v，那么与这个速度 v 有关的扩散流通量是

$$J_A = J_A' + v\, C_A \tag{2-17}$$

和

$$J_B = J_B' + v\, C_B \tag{2-18}$$

式中，C_A 和 C_B 是在点阵平面处的浓度。必须注意的是，相互扩散系数是基于该参照系而得到的。因为 $\partial C_A/\partial x = -\partial C_B/\partial x$，我们很容易得到

$$v = (D_A^I - D_B^I)\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{2-19}$$

和

$$J_A = -(c_A D_B^I + c_B D_A^I)\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{2-20}$$

这里的 c_A 和 c_B 是 A 和 B 的摩尔分数。式 (2-20) 中括号里的那一项是相互扩散系数 $\tilde{D}$

$$\tilde{D} = c_A D_B^I - c_B D_A^I \tag{2-21}$$

由此可以看出相互扩散系数应该由 A 和 B 各自(内禀)的扩散系数加权平均而得到。如果 $\tilde{D}$ 和 v 已知，那么借助于式 (2-19) 和 (2-21)，就能够决定内禀扩散系数。它们涉及到的成分是惰性标记处的成分。请注意，如果标记没有移动，那么式 (2-19) 的推论是内禀扩散系数相等。内禀扩散系数与示踪原子 (自) 扩散系数之间的关系将在第2.2.3.2节探讨。

由式 (2-21) 的形式可知，当 $c_A \to 0$时，$\tilde{D} \to D_A^I$。同时还可看到，在这种极限情况下，A 就成为 B 中的杂质，D_A^I 就还原成杂质扩散系数。

2.2.2.5 表面扩散系数

表面扩散是指在某些介质基体表面上原子的运动，有时是分子的运动。扩散组元可能是吸附在表面上的原子，例如，在金属基体表面上的杂质金属原子 [通常把这类扩散叫做异质扩散 (hetero-diffusion)]，或者是与基质相同的原子 [通常把这类扩散叫做自扩散 (self-diffusion)]。

作为扩散的一个分支，表面扩散的研究与固态扩散的研究多少有点区别，这可能是因为采用了非常不同的技术。这种区别导致了表面扩散与固态扩散这两个分支在术语上的不一致。在这里有必要对这些情况作一简短的讨论。不论是自扩散还是异质扩散，通常都是把原子的短距离运动叫做“内禀扩散”，在原子的短距离运动中只有一种类型的位置。当扩散组元的浓度非常低时，对应的扩散系数被称为“示踪原子”扩散系数。这个“示踪原子”扩散系数实际上并不是用放射性示踪原子得到的扩散系数，而是单一粒子的扩散系数。当扩散组元的浓度较大时，对应的扩散系数被称为化学扩散系数。因此，“内禀”扩散在形式上就与已经在前面第2.2.2.3节作了描述的赝单分量体系中的扩散相同。

•p. 85•

当原子的表面运动扩展到长距离而且会遇到各种类型的点阵格位时（这就是宏观扩散，它不同于上面所讨论的微观扩散或者“内禀”扩散），对应的扩散系数被称为质量转移扩散系数（mass transfer diffusion coefficient）。对这些扩散系数的深入讨论以及这些扩散系数之间的关系已经由Bonzel（1990）做了综合性评述。

2.2.3 不可逆热力学的唯象方程

菲克第一定律［式（2-1)］的一个推论是，扩散组元 i 的浓度梯度一旦趋于0，扩散组元 i 的所有净流动都停止。虽然这个推论总是正确的，但作为一个平衡条件则限制太严格了。一般地说来，当作用子扩散组元 i 上所有直接的力或者间接的力为0时，扩散组元 i 的净流动就停止了。这样就可以通过假设每种扩散流通量与所有驱动力之间存在线性关系而方便地进行处理。在一个具有 n 个[①]组元分量的系统中，对于第 i 种组元的扩散流通量，我们有

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k + L_{iq} X_q \tag{2-22}$$

式中，这些 L_{ik} 和 L_{iq} 被称为唯象系数（phenomenological coefficient），X_k[②]是作用于组元 k 的驱动力，被写成为 $X_k = -\mathrm{grad}\mu_k$，这里 μ_k 是组元 k 的化学势。X_k 也可能是来源于象电场力那样的外部驱动力，在这种情况下，$X_k = Z_k \quad e \quad E$，其中 Z_k 是组元 k 所带的电荷数，e 是电子电荷，E 是电场强度。对子离子导体，Z_k 就是实际的离子价。对于合金，Z_k 是“有效”金属价，通常用 Z_k^* 来表示。Z_k^* 由 Z_k^{el} 和 Z_k^{wd} 两部分组成，Z_k^{el} 表示直接作用在运动着的离子上的静电力（Z_k^{el} 被预期为离子的标称价态），Z_k^{wd} 是因为动量在电子电流与扩散原子之间转移。Huntington（1975）已经对 Z_k^* 的各个方面以及电移（electromigration）的范围给出了综合性评述。X_q 是由温度梯度（如果存在的话）导致的驱动力，$X_q = -T^{-1}\mathrm{grad}\, T$。当涉及到有温度梯度存在的扩散时，通常把 L_{iq} 表示成

$$L_{iq} = \sum_{k=1}^{n} Q_k^* L_{ik}$$

式中，Q_k^* 是组元 k 的“输运热”（Manning，1968），可以把它进一步地与从实际热流动中所导出的输运热联系起来。这个问题由Manning（1968）和Philibert（1985）做了深入地处理。对在与某种化学势梯度中的扩散同时发生的电场中的扩散组元通量进行讨论，常

---

① 原文为 k。——译者注

② 根据上下文，这里的下标应为 k（原文为 i），下同。——译者注

常是方便的。一个简单的例子就是从处于电场中的示踪原子源所发生的扩散，通常称之为 Chemla 实验（Chemla，1956）。在这种情况下，人们把 X_i 写成

$$X_i = -\mathrm{grad}\mu_i + Z_i eE \tag{2-23}$$

式（2-22）中的唯象系数 L_{iq} 描述热扩散现象，也就是在 X_q 作用下即温度梯度作用下所导致的原子流动（Soret 效应）。对于热流动本身，类似于式（2-22），还存在另一个方程

$$J_q = \sum_k L_{qk} X_k + L_{qq} X_q \tag{2-24}$$

L_{qk} 是描述热流动的唯象系数，也就是伴随着原子流动的热流动（Dufour 效应）。L_{qq} 直接地与热导率有关。

•p. 86•

式（2-22）中其余的一些唯象系数 L_{ik} 与原子输运过程（atomic transport process）本身有关。非对角系数与不同种类原子间的“干涉”有关。这些唯象系数更重要的性质是它们与驱动力无关。此外，这些 L 系数的矩阵是对称的，这种对称性有时被称为 Onsager 定理（Onsager's theorem）或者倒易条件（reciprocity condition），也就是

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{2-25}$$

由式（2-22）表示的一组方程通常被人们称为“唯象方程组”（“phenomenological equations”）或者是 Onsager 方程组，并被假设为不可逆过程理论（theory of irreversible processes）的核心部分。在 Howard 和 Lidiard（1964）、Adda 和 Philibert（1966）等人的评述性论文中，人们可以看到把不可逆过程理论用于扩散的详细处理细节。

通常认为，这些唯象系数比扩散系数或者离子电导率等特征量具有更广泛的意义。唯象系数仅仅依赖于温度和化学成分，而与驱动力无关，因此唯象系数的意义更广。从原理上来说，如果得到了所有 L 的完整知识，不管正在起作用的力是热力学力、还是其它力、或者这些力的组合，技术专家即使不能控制材料的扩散行为，至少也有能力预言其扩散行为。

令人遗憾的是，在固态的情况下，通过实验来确定所有的 L 有相当大的困难。顺便地提一下，这是与液体不同的情况，在液体中通过利用一些可选择性渗透膜，就可以测量确定这些 L。既然在固态的情况下，所有的 L 基本上不能通过实验来测定，那么读者可能要问为什么首先要把这些 L 引入。这样做有几个原因。首先，人们可以推导出这些 L 与（可测量的）示踪原子扩散系数之间的关系，我们将在第2.2.3.4节进一步论述这一点。其次，Onsager 方程组提供了一套说明性公式，它们构成一个自洽的整体，在需要使用这套公式进行分析的那些场合，只要识别了这些分量和驱动力，就再也没有什么需要考虑了，这将在第2.2.3.1和2.2.3.2节中论述。最后，在扩散问题中的许多“相关”，例如，示踪原子相关因子和空位-风效应（vacancy-wind effect），都能用这些 L 来表示。有时候这能够有助于理解那些相关效应。Allnatt（1982）对此作了很大贡献，他把这些 L 直接地与体系的微观行为联系起来，请参阅第2.3.2.8节。

在以下几节，我们将主要研究等温扩散，把重点集中于各种关系，这些关系可以从这些 L 与各种实验上可以得到的输运参量之间导出。

2.2.3.1 示踪原子扩散

让我们首先考虑示踪原子在纯晶体中的扩散。通常的思路是：（1）用 Onsager 方程组

[式（2-22）] 来描述示踪原子通量，（2）把这些示踪原子通量用 Fick 第一定律 [式（2-1）] 描述，然后让这两个表示示踪原子通量的表达式相等，由此而得到扩散系数与唯象系数之间的关系。我们将详细论述这个思路，展示典型的步骤，请参阅有关论文例如 Le Claire（1975）的论文。我们可以识别两种组元，A 和 A 的示踪原子 A*。对于基质骨架原子通量和示踪原子的通量，我们可以分别写出

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AA^*}X_{A^*} \tag{2-26}$$

和

$$J_{A^*} = L_{A^*A^*}X_{A^*} - L_{A^*A}X_A \tag{2-27}$$

严格地说来，空位应当作为一种组元进入扩散通量表达式，然而因为这里没有空位的浓度梯度，故不需要这样做。

·p. 87·

由于示踪原子和基质骨架原子完全混合（示踪原子和基质骨架原子在化学性质上是等同的），可以很方便地证明驱动力为

$$X_A = -\frac{kT}{c_A}\frac{\partial c_A}{\partial x} \tag{2-28}$$

和

$$X_{A^*} = -\frac{kT}{c_{A^*}}\frac{\partial c_{A^*}}{\partial x} \tag{2-29}$$

式中，c_i 是摩尔分数。这就立即导出

$$J_{A^*} = -L_{A^*A^*}\frac{kT}{c_{A^*}}\frac{\partial c_{A^*}}{\partial x} - L_{A^*A}\frac{kT}{c_A}\frac{\partial c_A}{\partial x} \tag{2-30}$$

为方便起见，引入量 C_i（$=Nc_i/V$），它表示单位体积内第 i 类原子的数目，N 是所有原子（A+A*）的数目，V 是体积。由于对称条件 $\partial c_A/\partial x = -\partial c_{A^*}/\partial x$ 一定存在，我们可以求得

$$J_{A^*} = \frac{\partial C_{A^*}}{\partial x}\frac{kTV}{N}\left(\frac{L_{A^*A}}{c_A} - \frac{L_{A^*A^*}}{c_{A^*}}\right) \tag{2-31}$$

另一方面，由菲克第一定律 [式（2-1）] 有

$$J_{A^*} = -D_{A^*}\frac{\partial C_{A^*}}{\partial x} \tag{2-32}$$

因此，示踪原子扩散系数由下式给出：

$$D_{A^*} = \frac{kTV}{N}\left(\frac{L_{A^*A^*}}{c_{A^*}} - \frac{L_{A^*A}}{c_A}\right) \tag{2-33}$$

当 $c_{A^*}\to 0$ 时，这是实验上使用示踪原子时的通常情况，我们可以求得

$$D_{A^*} = kTVL_{A^*A^*}/c_{A^*}N \qquad c_{A^*}\to 0 \tag{2-34}$$

由于基质骨架原子的通量 J_A 和示踪原子的通量 J_{A^*} 总是大小相等但方向相反，那么现在对于 J_A 也采用上述步骤进行处理，就导出关系

$$\frac{L_{AA}+L_{A^*A}}{c_A} = \frac{L_{AA^*}+L_{A^*A^*}}{c_{A^*}} \tag{2-35}$$

现在让我们把离子电导率与扩散系数联系起来，目的是要得到 Haven 比 (Haven ratio) H_R 的一个表达式（另见第2.3.2节）。

我们来考虑在电场中由 A 和 A* 组成的系统。假设 A 和 A* 已经混合。我们现在让 $X_A = X_{A^*} = ZeE$，其中 Z 是每个原子携带的电荷。示踪原子 A* 的通量是

$$J_{A^*} = Z_{A^*}eE\ (L_{A^*A^*} + L_{A^*A}) \tag{2-36}$$

漂移迁移率（drift mobility）u_A 与示踪原子通量的关系由下式表示：

$$J_{A^*} = C_{A^*} \cdot u_{A^*} \cdot E \tag{2-37}$$

因此

$$u_{A^*} = \frac{Z_{A^*}eV}{N}\left(\frac{L_{A^*A^*} + L_{A^*A}}{c_{A^*}}\right) \tag{2-38}$$

顺便提一句，u_A 与 u_{A^*} 相等。

采用所谓能斯特-爱因斯坦关系［式（2-131）］，可把漂移迁移率转换成量纲正确的扩散率 D_σ，也就是

$$D_\sigma = \frac{kTV}{Nc_{A^*}}\ (L_{A^*A^*} + L_{A^*A}) \tag{2-39}$$

正如在第2.3.2节详细讨论的那样，在菲克第一定律［式（2-1）］的意义上，D_σ 并没有什么含意。它的含意是离子系综（assembly of ions）的扩散系数，好像把离子系综本身的作用看成为一个（假想的）单粒子。习惯上，人们通过 Haven 比 H_R 把 D_σ 与示踪原子扩散系数联系起来，Haven 比 H_R 被定义为

·p. 88·

$$H_R \equiv \frac{D_{A^*}}{D_\sigma} \tag{2-40}$$

利用 D_{A^*} 的表示式，并令 $c_{A^*} \to 0$，我们求得

$$H_R = \frac{L_{A^*A^*}}{L_{A^*A^*} + L_{A^*A}} \tag{2-41}$$

对于空位浓度很低的纯晶体，我们可以把 H_R 与示踪原子相关因子 f（见第2.3.2节）直接地等同起来，并且有

$$H_R = f = \frac{L_{A^*A^*}}{L_{A^*A^*} + L_{A^*A}} \tag{2-42}$$

请注意，如果 $L_{A^*A} = 0$，即示踪原子与基质骨架原子之间互不干扰，那么 $H_R = 1$。更一般的情况是，不仅缺陷浓度较高而且离子电导率中还存在一些相关（见第2.3.1.7节），我们得到

$$H_R = f/f_I = \frac{L_{A^*A^*}}{L_{A^*A^*} + L_{A^*A}} \tag{2-43}$$

而 f_I 是物理相关因子。

2.2.3.2 化学扩散

对于 A 和 B 之间的化学扩散，譬如说是空位机制在起作用（见第2.3.1.1节），我们把 Onsager 方程组写成为（Howard 和 Lidiard，1964）

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B \tag{2-44}$$

$$J_B = L_{BB}X_B + L_{BA}X_A \tag{2-45}$$

严格地说来，空位在这里应当作为另一种组元进入上面各式，因此我们应该写作

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AB}X_B + L_{AV}X_V \tag{2-46}$$

$$J_B = L_{BB}X_B + L_{BA}X_A + L_{BV}X_V \tag{2-47}$$

因为各种点阵格位的总数守恒，所以还有

$$J_V = -(J_A + J_B) \tag{2-48}$$

通常的假设是这些空位总是处于平衡，而且 $X_V = 0$。要出现这种情况，各种空位的源和各种空位的阱，例如自由表面、位错或者晶界等，必须有效的起作用并且要有足够的数量。

遵循上述同样的步骤(见第2.2.3.1节)，并且承认 A 和 B 一般地不是理想的混合，我们发现 X_i 现在不是由式 (2-28) 表示，而是由下式给出

$$X_i = -\frac{kT}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial x}\left(1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right) \tag{2-49}$$

式中，γ 是 A 或者 B 的活度系数。扩散系数譬如说是 A 的扩散系数实际上是一种内禀扩散系数 (见第2.2.2.4节)，我们发现它由下式决定：

$$D_A^I = \frac{kTV}{N}\left(\frac{L_{AA}}{c_A}-\frac{L_{AB}}{c_B}\right)\left(1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right) \tag{2-50}$$

如果我们要找出 D_A^I 和示踪原子扩散系数 (譬如 D_{A^*}) 之间的关系，就需要把 A^* 形式上引入到唯象方程中去，唯象方程现在就变成 (Stark，1976；Howard 和 Lidiard，1964)

$$J_A = L_{AA}X_A + L_{AA^*}X_{A^*} + L_{AB}X_B \tag{2-51}$$

$$J_{A^*} = L_{A^*A^*}X_{A^*} + L_{A^*A}X_A + L_{A^*B}X_B \tag{2-52}$$

$$J_B = L_{BB}X_B + L_{BA}X_A + L_{BA^*}X_{A^*} \tag{2-53}$$

这些方程可以通过演化整理而给出

$$D_{A^*} = \frac{kTV}{N}\left(\frac{L_{A^*A^*}}{c_{A^*}}-\frac{L_{A^*A}}{c_A}\right) \tag{2-54}$$

和

$$D_A^I = \frac{kTV}{N}\left(\frac{L_{AA}+L_{A^*A}}{c_A}-\frac{L_{AB}+L_{A^*B}}{c_B}\right)\left(1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right) \tag{2-55}$$

·p. 89·

如果把这两个方程联立起来，我们就得到

$$D_A^I = D_{A^*}\left(1+\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c}\right)\left[1+\frac{c_{A^*}}{L_{A^*A^*}c_A}\left(\frac{L_{A^*A}}{c_{A^*}}-\frac{L_{AB}}{c_B}\right)\right] \tag{2-56}$$

事实上，这就是所谓的 Darken 等式 (Darken，1948)，它仅仅添加了括号中的那一项就把内禀扩散系数与示踪原子扩散系数联系起来。添加的这一项有时被称为“空位-风项” (vacancy-wind-term)，还可以证明这一项接近于1而且变化不大。请注意这一项来源于不等于零的交叉项 L_{A^*A} 和 L_{AB}。由唯象方程组得出的结果告诉我们这一项形式上存在，但是对该项的计算需要考虑一些具体的微观过程，这些具体的微观过程产生的种种相关效应包含在各个交叉项中。这一点在第2.3.1.8节论述。

这些例子充分地表明，不管扩散问题怎么复杂，在用来表示扩散过程的自洽统一图像中，唯象方程是多么的有用。关于这一主题的更多信息，建议读者阅读由 Howard 和 Lidiard (1984) 的经典评述，还有许多其它的专题论文可供参考，例如，由 Adda 和 Philibert (1966)，Le Claire (1975)，Stark (1976)，Kirkaldy 和 Young (1987)，以及 Philibert

(1985) 等写的论文。

2.2.3.3 唯象系数的爱因斯坦表示

固态扩散领域的一个重要发展就是各个唯象系数能够直接地用原子论的爱因斯坦公式(atomistic Einsteinian formulae)来表示(Allnatt, 1982),

$$L_{ij}=\lim_{V\to\infty}\lim_{t\to\infty}(6VkTt)^{-1}\cdot\langle\Delta\boldsymbol{R}^{(i)}(t)\cdot\Delta\boldsymbol{R}^{(j)}(t)\rangle \tag{2-57}$$

式中,$\Delta\boldsymbol{R}^{(i)}(t)$ 是第 i 类原子在 t 时间内的总位移,V 是体积,狄拉克括号表示求热平均值 A。$\Delta\boldsymbol{R}^{(i)}$是在第 i 类原子中对各个原子的位移求和,注意这一点是很重要的。在效果上,$\Delta\boldsymbol{R}^{(i)}$是第 i 类原子体系的总位移,就好象该体系本身就是一个粒子。对角化的唯象系数是从第 i 类体系本身的一些相关性即自相关导出的。这种相关并不是指这里一些示踪原子的相关,它们是某一原子在无规行走中的一些相关。这里的一些相关是系统“粒子”在无规行走中的一些相关。那些非对角项从第 i 类原子系统与第 j 类原子系统的干涉导出。实际上,这在数学上等价于把两个系统 i 和 j 作为两个干涉“粒子”来处理。

在计算机模拟计算 L_{ij}方面,已经证明式(2-57)是非常有用的,请参考由 Allnatt 和 Allnatt (1984) 所做的早期计算。这一问题的大部分工作最近已经由 Murch 和 Dyre (1989) 作了综述。第2.3.1.8节将给予简单的论述。

2.2.3.4 示踪原子扩散系数与唯象系数的联系

对于多元合金的情况,Manning (1968, 1970, 1971) 推导了把示踪原子扩散系数与唯象系数联系起来的表达式。对于各种浓合金的一个特殊模型即所谓无规合金模型,这些表达式得到了发展。在无规合金模型中,这些原子组元在所有可能的点阵格位上无规分布,并假设扩散机制是空位机制,这些原子组元与那些空位的交换频率仅取决于这些原子组元的本性,与这些原子组元所处的环境无关。

·p.90·

对于一个二元系统,其关系式是

$$L_{AA}=\frac{N}{kT}c_AD_A^*\left[1+\frac{(1-f)}{f}\frac{c_AD_A^*}{(c_AD_A^*+c_BD_B^*)}\right] \tag{2-58}$$

$$L_{AB}=\frac{N}{kT}\frac{(1-f)}{f}\frac{c_AD_A^*c_BD_B^*}{(c_AD_A^*+c_BD_B^*)} \tag{2-59}$$

式中,f 是在每一个纯组元点阵中示踪原子相关因子,参见第2.3.1.3节。把 L_{AA}的关系式中的 A 与 B 对换,就得到 L_{BB}的关系式。

Lidiard (1986) 指出,以两个微观假设为基础,即使不求助于无规合金模型,实际上也能得到式(2-58)和(2-59),虽然这两个微观假设实际上是由直觉而得出,然而除了把纯点阵中与扩散机制和结构有关的示踪原子相关因子 f_0包括在内之外,这两个微观假设与任何微观模型无关。Lidiard 的研究结论立即使人想起,式(2-58)和(2-59)适用的那些合金的范围可能要比用无规合金模型本身能合理表示的合金范围更广泛。对于无规合金,在间隙扩散机制起作用时,Bocquet (1987) 也得到形式上相同的一些关系。采用 Monte Carlo 计算机模拟方法,Zhang 等人(1989a)以及 Allnatt 和 Allnatt (1990) 探讨了在具有相互作用的二元合金模型中式(2-58)和(2-59)的正确性,该二元合金模型将

在第2.3.1.5节论述。除了接近于杂质水平的一些组元成分以外，人们发现式（2-58）和（2-59）应用得相当好，这大概出人意外。人们很快地探索到那点失效的真相是这些方程中已经考虑了 $\omega_4=\omega_0$ 这个要求（关于杂质频率的标志，请见第2.3.1.4节）。在大多数情况下 ω_3 也等于 ω_0，因此这等价于非空位-杂质束缚的条件。给出这个条件并不奇怪，因为该方程组始于无规合金模型，而在无规合金模型中，这个要求被自动地满足。

上述研究结果使人想到，这些方程组大概能够应用于一些含有杂质的合金系统。

从 Howard 和 Lidiard（1964）、Le Claire（1975）、Allnatt 和 Lidiard（1987）等人的评述中，可以了解有关唯象系数与示踪原子扩散系数、杂质扩散系数之间的关系的深入讨论。

2.2.4 短路扩散

原子沿着晶界和位错徙动的速率大于原子穿越晶格点阵徙动的速率，这一点被普遍地承认。从原子论的观点来看，在如此复杂、多变的各种场合中用一种精确的方法来讨论这些扩散事件是相当困难的。很多理解已经由采用分子动力学方法（molecular dynamics method）的计算机模拟得到；譬如请参考 Kwok 等人（1984）的论文。在本节，我们将以唯象的观点来讨论短路扩散（short-circuit diffusion）问题。

对于沿着短路通道徙动的材料，可能是 Fisher（1951）首先引入了一个独特的扩散系数。对于沿着各个晶界的扩散，每个晶界被设想成厚度为 δ 的一块厚片，其平均扩散系数为 D'。对于沿着各个位错的扩散，每个位错被设想成直径为 $2a$ 的一根圆管，其平均扩散系数为 D'。

对于一些常规的扩散实验，人们通常根据点阵扩散长度 $\sqrt{D_l t}$ 的量值来区分三种不同的状态，其中 D_l 是点阵扩散系数，t 是时间（Harrison，1961）。

·p.91·

状态 A：扩散长度 $\sqrt{D_l t}$ 比短路通道之间的距离要大得多。对于晶界，l 是这些晶粒的平均直径，而对于位错，l 是这些位错钉扎点之间的距离。通过相邻的短路进行的扩散有大量的重迭。这个条件在细晶化的材料中或者扩散时间非常长时就会满足。Hart（1957）提出可以引入一个有效扩散系数 D_{eff}，该有效扩散系数仍然满足 Fick 第二定律的解，可以把它写作

$$D_{eff}=\mathscr{F}D'+(1-\mathscr{F})D_l \tag{2-60}$$

式中，$\mathscr{F}$ 是属于短路通道的所有点阵格位的分数。式（2-60）通常被称之为 Hart 方程。Le Claire（1975）已经利用式（2-60）作了初步的估算。对于金属中典型的位错密度，人们发现 $\mathscr{F}=10^{-8}$。如果 $D'/D>10^6$，那么位错对测量到的 D 或有效的 D 的贡献将超过1%。金属中点阵扩散的激活能大约是 $34T_{M.Pt.}$，这里的 $T_{M.Pt.}$ 是金属的熔点温度，而短路扩散的激活能通常是体扩散激活能的一半左右，因此对于低于熔点一半的那些温度，$D'/D>10^6$ 这个条件是通常的条件。这就是有些仅对点阵扩散感兴趣的实验倾向于在熔点温度一半以上的那些温度进行的原因。

杂质经常被束缚于短路通道，在这种情况下，人们把 Hart 方程（2-60）写成

$$D'=\mathscr{F}D'\exp\{E_b/kT\}+(1-\mathscr{F})D_l \tag{2-61}$$

式中，E_b 是杂质束缚能，而扩散系数涉及到一些杂质。可以证明当$1/\sqrt{D_l t}\leqslant 0.3$时，Hart 方程被相当正确地遵循，而当$1/\sqrt{D_l t}\geqslant 100$时，也是如此（这对应于状态 C，请看下一段）（Murch 和 Rothman，1985；Gupta 等，1978）。

状态 C：超出顺序来讨论另一极限是方便的。当与短路通道之间的距离 l 相比，$\sqrt{D_l t}$ 非常小时，我们有状态 C 的动力学。在此情况下，所有的扩散物质集中到短路通道，测量到的扩散系数完全由 D' 来表示。

状态 B：在这种中间情况中，假设 l 与$\sqrt{D_l t}$的大小相接近，因此，被输运到某一短路通道的物质和扩散到点阵的物质不可能到达另一个短路通道。

有各种各样适合于 Fick 第二定律的解被用来妥善处理示踪原子在短路通道存在时的扩散，然而限于篇幅，我们不可能详细地论述这些问题。对于在试样表面上原来存在一定量的示踪原子这一常见的情况．Suzuoka（1961）和 Le Claire（1963）给出了晶界问题的解，见式（2-8）。除了别的一些解，人们还得到

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln C}{\mathrm{d}x^{6/5}}\right)^{5/3}=\left(\frac{4D_l}{t}\right)^{1/2}(D'\delta)^{-1}0.66 \tag{2-62}$$

因此，人们通过确定 $\ln C$ 与 $x^{6/5}$（不是 x^2）关系曲线的线性区域（由晶界扩散所达的穿透深度）的斜率，并利用 D_l 本身的知识，就可以得到 $D'\delta$ 的乘积。然而，要在一个扩散实

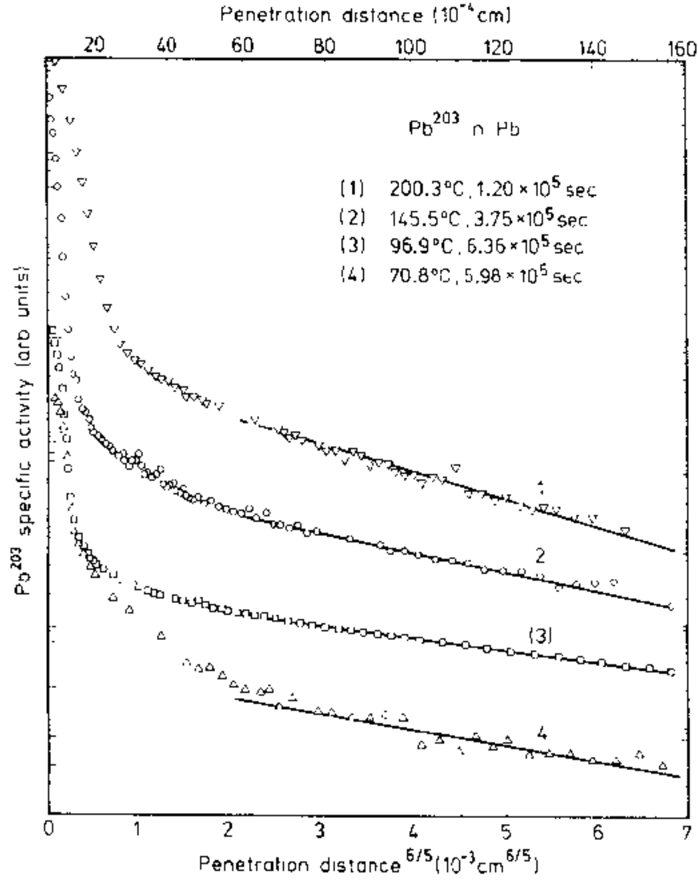


图2-3　示踪原子^{203}Pb 渗透到多晶 Pb 的浓度分布图，它显示出晶界的贡献（Gupta 和 Oberschmidt，1984）

验中获得两个扩散系数，这可能有困难；Rothman（1984）讨论了这方面的实例和可供选择的办法。图2-3是示踪原子穿透深度分布图的一个实例，它具有明显来自晶界扩散(grain boundary diffusion）的贡献（$x^{6/5}$依赖关系）。

•p. 92•

Le Claire 和 Rabinovitch（1984）已经注意到位错管问题，还就孤立的位错管和多个位错管的排列这两种情况，对 Fick 第二定律提供了一些近乎准确的解。这些分布曲线通常与晶界中的情况并没有什么不同，除了在（lnC）与 x 的关系图上现在能够看到一个线性区域外，即

$$\frac{\mathrm{d}\ln C}{\mathrm{d}x}=-\frac{A\ (a)}{[\ (D'/D_1-1)\ a^2]^{1/2}} \tag{2-63}$$

式中，A 是 $a/(Dt)^{1/2}$的缓变函数。图2-4所示的就是这样一种示踪原子穿透深度标绘图的一个实例，它具有明显来自位错管扩散（dislocation pipe diffusion）的贡献（x 依赖关系）。

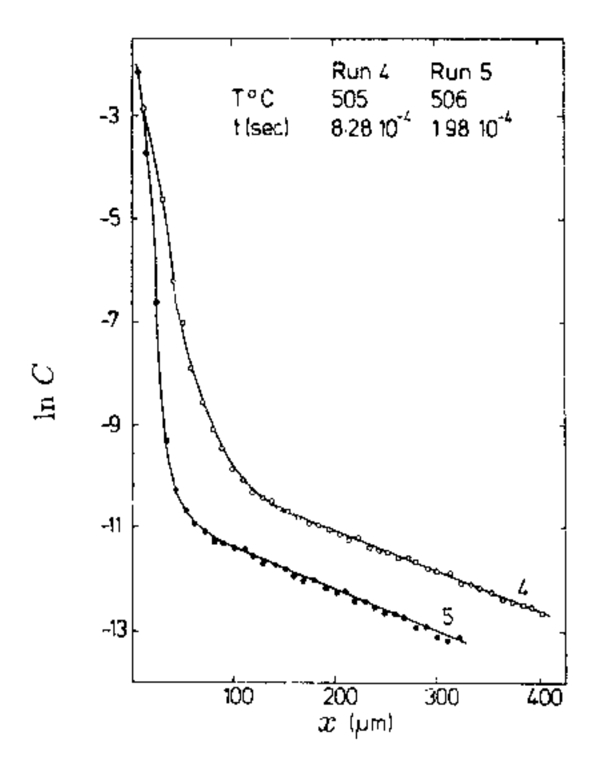


图2-4 示踪原子^{22}Na 渗透到单晶 NaCl 的浓度分布图，它显示出位错的贡献（Ho，1982）

•p. 93•

有关晶界扩散的更多细节，我们参考了 Peterson（1983）、Mohan Rao 和 Ranganathan（1984）、Balluffi（1984）以及 Philibert（1985）等人的综述。有关位错管扩散的细节，我们参考了 Le Claire 和 Rabinovitch（1984）和 Philbert（1985）等人的综述。

2.3 微观扩散

2.3.1 无规行走理论

我们在第2.2节已经看到，采用扩散系数、离子电导率这些量，或者更一般的唯象系

数（L_{ij}）这些量，建立了扩散的唯象理论或者扩散的连续介质理论。对于材料技术专家来说，该理论为描述固体中由于原子扩散所导致的那些宏观特征提供了一套完全适用的公式。就其本性来说，这种宏观理论并没有考虑那些分立的原子事件，然而正是那些分立的原子事件引起了宏观上可观察的扩散。为了描述那些分立的原子事件，已经形成了一种完全独立的理论，该理论被称为"无规行走理论"（"random walk theory"）。无规行走理论以宏观扩散是许多单个原子跳跃（jump）的最后结果这个前提为基础。该理论力图用点阵特征和原子特性、重要的跳跃频率来说明扩散系数、离子电导率、或者更一般的 L_{ij} 这些量。虽然无规行走理论这一术语在使用时原来是讲究精确的，现在却被很不严格地用来描述任何一种对固态中若干原子多种跳跃顺序注视的数学处理方法。有时"跳跃模型"（hopping model）这个术语也被使用。与这个理论无法摆脱的联系是存在多个原子相互关联的无规行走，换句话来说，多个原子的行走在跳跃方向之间存在明显的记忆性。无规行走理论的大部分内容涉及到描述这样的一些相互关联。

2.3.1.1 扩散机制

作为论述无规行走理论的开场白，我们将在本节中简明地论述一些常见的固态扩散机制。

间隙机制

间隙机制（interstitial mechanism）有时被称为直接间隙机制（direct interstitial mechanism）。在间隙机制中，请看图2-5，这些原子从一个间隙位置跳跃到另一个间隙位置，没有直接地牵涉到点阵的其它原子。间隙原子并不需要"等待"近邻有某个缺陷（在某种意义上说它总是靠近于某个空位）再跳跃，因此对于以这种机制徙动的原子，它们的扩散系数趋向于比较大。如同所预期的那样，像 H，N，O，C 这些原子就是以间隙机制在金属中扩散。还值得注意的是，如果没有需要影响跳跃的缺陷，那么缺陷浓度项以及缺陷形成能就不会在扩散激活能中出现，见第2.3.4节。

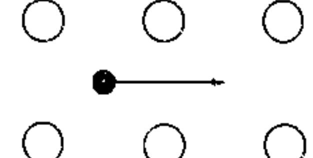
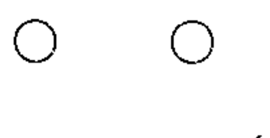


图2-5 间隙扩散机制



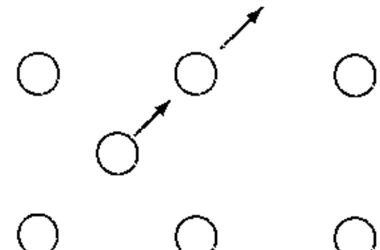


图2-6 填隙扩散机制

填隙机制

填隙机制（interstitialcy mechanism）有时被称为间接间隙机制（indirect interstitial mechanism）。在填隙机制中，请看图2-6，有两个原子同时易位运动，其中一个是间隙原子，另一个是处于规则的点阵格位上的原子，其结果是间隙原子移动到某个规则的点阵格位，而原处于规则点阵格位上的那个原子运动到另一间隙位置。共线形式和非共线形式都是可能的，由点阵施加的种种约束来决定。

·p. 94·

因为在金属中，间隙原子的形成能通常非常大，因此间隙原子的平衡浓度是很小的，

并且在大部分情况下间隙原子对扩散的贡献是不重要的。然而，对于塑性形变过的金属或者经过辐照的金属，间隙原子的浓度（该浓度起初与空位的浓度相等）可能是大得可观的。值得注意的是，如此形成的间隙原子不是局域于一个间隙，而是处于一种哑铃状分裂组态（dumbell split configuration）。Schilling（1978）讨论了哑铃状组态的徙动概率（migration possibilities）。

作为Haven比的测量结果（见第2.3.2节），银在AgBr中的扩散看来很可能就是填隙机制（Friauf，1957）。请注意在填隙机制中，譬如共线形式，当一个示踪原子运动一段距离r时，电荷运动的距离显然为2r。这一点在解释Haven比时需要考虑进来。填隙机制大概经常在离子材料中出现，特别是具有开放点阵（open lattices）的那些离子材料，例如氟石结构中的阴离子，或者是那些高度缺损的离子材料。不管怎么说，围绕着间隙原子通常存在大量的局域驰豫，以致于那些更复杂的准填隙机制也能很好地运作。氧在UO_{2+x}中的扩散就是一个实例，其中过量的氧被局域成双间隙原子（di-interstitials），它是由规则的点阵格位上的两个氧原子通过驰豫而形成两个新的间隙原子和两个空位。人们还不知道有关氧输运的真实机制，但是毫无疑问准填隙机制（quasi-interstitialcy mechanism）是可相信的（Murch和Catlow，1987）。

我们还需要提一下，填隙机制对于硅中的自扩散好像也是非常重要的，硅中的某些替代式溶质有可能也是通过这种填隙机制来输运（Frank等，1984）。

空位机制

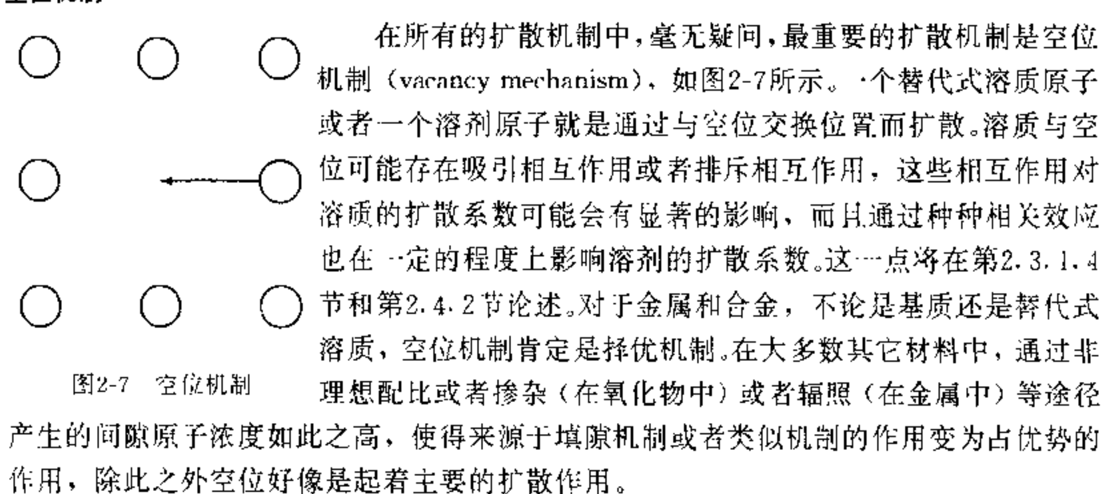


图2-7　空位机制

在所有的扩散机制中，毫无疑问，最重要的扩散机制是空位机制（vacancy mechanism），如图2-7所示。一个替代式溶质原子或者一个溶剂原子就是通过与空位交换位置而扩散。溶质与空位可能存在吸引相互作用或者排斥相互作用，这些相互作用对溶质的扩散系数可能会有显著的影响，而且通过种种相关效应也在一定的程度上影响溶剂的扩散系数。这一点将在第2.3.1.4节和第2.4.2节论述。对于金属和合金，不论是基质还是替代式溶质，空位机制肯定是择优机制。在大多数其它材料中，通过非理想配比或者掺杂（在氧化物中）或者辐照（在金属中）等途径产生的间隙原子浓度如此之高，使得来源于填隙机制或者类似机制的作用变为占优势的作用，除此之外空位好像是起着主要的扩散作用。

·p.95·

像双空位（di-vacancy）或者三空位（trivacancy）那样的空位聚集体（aggregates of vacanies）也可能对扩散有贡献。金属中这些空位聚集体在高温下看来是重要的，它们的作用可以从Arrhenius图（log D 对$1/T$ 曲线）推断出来，例如，请看面心立方金属的情况（Peterson，1978）（参阅第2.4.1.1节）。

间隙替代机制（interstitial-substitutiona. mechanism）

溶质原子有时间隙式地固溶于溶剂，也能替代式地固溶于溶剂。这些溶质原子可以通过分离机制（dissociative mechanism）（Frank和Turnbull，1956）扩散，或者通过踢开机制（kickout mechanism）（Gosele等，1980）扩散，或者通过分离机制和踢开机制来扩散。

在这两种机制中，间隙溶质通过间隙机制迅速扩散。对于分离机制，间隙子与一个空位结合而形成一个替代式溶质。随后该替代式溶质能分离再形成一个空位和一个间隙溶质（一个真正的 Frenkel 缺陷）。某些溶质的反常快扩散，例如 Cu，Ag，Au，Ni，Zr，Pd 在 Pb 中的反常快扩散，看来具有来自分离机制的贡献（Bocquet 等，1983；Warburton 和 Turnbull，1975）。另一方面，在踢开机制中，溶质间隙子由填隙机制来影响其规则的点阵格点位置。在这个过程中形成了一个基质点阵间隙，间隙溶质因此而占据了替代位置。这个过程在下一步能被反转。踢开机制看来适用于某些外来原子的迅速扩散，例如 Au 在 Si 中的迅速扩散（Frank 等，1984）。

交换机制

交换机制（exchange mechanism）在过去被提出来作为一种可能的扩散机制，在这个机制中，两个近邻原子交换位置。在许多合金相互扩散实验中存在 Kirkendall 效应（这意味着对应的内禀扩散系数是不相等的，而在交换机制中对应的内禀扩散系数是不可能不相等的，见第2.2.2.4节），并且理论扩散激活能在密堆固体中非常高，这两点说明交换机制是靠不住的。然而，交换机制可以在液体和急冷液体例如一些非晶合金中出现。交换机制的一些环状形式肯定地具有较低的理论激活能，不过这需要在原子之间有大量的合作运动，这似乎是靠不住的。

表面扩散机制

对于金属（到目前为止，被研究得最多的一类材料）中的表面扩散，人们已经提出了许多机制。这些表面扩散机制（surface diffusion mechanisms）包括被表面吸附的原子从一个表面位置受激跳跃到另一个表面位置，其跳跃距离就是这两个表面位置之间的距离。类似地，一个台阶上的空位即表面空位也能以同样的方式在台阶上运动。在低温下而且粗糙的表面上，一个基体中的原子与一个被表面吸附的原子之间的交换占优势。在高温下，非局域化扩散和表面熔化也是可能的。在 Vu Thien Binh（1983）编辑的专著和 Rhead（1989）和 Bonzel（1990）的综述中，进一步地论述了表面扩散的各种机制。

2.3.1.2 爱因斯坦方程

•p.96•

让我们来考察（一个化学种类的）一些原子沿 X 方向的扩散，在 X 方向有这些原子的浓度梯度。很容易证明（例如，参阅 Adda 和 Philibert，1966；Manning，1968；Le Claire，1975），原子通过位于 x_0 的给定平面的净通量由下式加上一些高次项给出：

$$J_x = C(x_0)\frac{\langle \boldsymbol{X}\rangle}{t} - \frac{\partial C}{\partial x}\frac{\langle \boldsymbol{X}^2\rangle}{2t} - C(x_0)\frac{\partial C}{\partial x}\frac{\partial}{\partial C}\frac{\langle \boldsymbol{X}^2\rangle}{2t} \tag{2-64}$$

在式（2-64）中，$C(x_0)$ 是扩散原子在 x_0 处的浓度，$\langle \boldsymbol{X}\rangle$ 是平均位移或漂移，而 $\langle \boldsymbol{X}^2\rangle$ 是均方位移。Dirac 括号〈〉表示对在 t 时间内所有可能的途径求平均。

有一种情形是扩散特性与位置无关，也就是示踪原子在化学均匀的体系中扩散。在这种情形，式（2-64）右边第三项为零。因为在化学均匀的体系中，示踪原子在 t 时间内（从 x_0 处开始）徙动某一距离 $+X$ 的概率等于沿相反的方向徙动同一距离 $-X$ 的概率，所以含有漂移 $\langle \boldsymbol{X}\rangle$ 的那一项也是零。同样地，其他含有奇次统计学动矩（odd moments）的那些项都等于零。假设其他高次项可以被忽略，式（2-64）简化成

$$J_x=\frac{\partial C}{\partial x}\frac{\langle X^2\rangle}{2t} \quad (2\text{-}65)$$

把式（2-65）与菲克第一定律［式（2-1)］进行比较，立即可以得到

$$D_x^*=\frac{\langle X^2\rangle}{2t} \quad (2\text{-}66)$$

式(2-66)被称为爱因斯坦方程(Einstein Equation)，可以说这是扩散动力学理论中最重要的方程。上标＊表明该扩散系数涉及的是某个化学均匀系统中示踪原子的扩散。D_y^*、D_z^* 的爱因斯坦方程与式（2-66）有相同的形式。对于各向同性的晶体，示踪原子扩散系数在所有方向上都相同，因此有

$$D^*=\frac{\langle R^2\rangle}{6t} \quad (2\text{-}67)$$

式中，$\boldsymbol{R}$ 是在时间 t 内一个示踪原子的位移矢量。

2.3.1.3　示踪原子相关因子

不论是式(2-66)还是式(2-67)都可以用来作为讨论扩散行为中的相关效应的起点。为方便起见，我们将采用式（2-67)。让我们从原子的尺度来考虑位移 $\boldsymbol{R}$ 的意义。实际上，$\boldsymbol{R}$ 就是 n 个连续跳跃矢量 $\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_2$，$\boldsymbol{r}_3$，…，$\boldsymbol{r}_n$ 之和，

$$\boldsymbol{R}=\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{r}_i \quad (2\text{-}68)$$

因此，位移的平方 $\boldsymbol{R}^2$ 就是

$$\boldsymbol{R}^2=\sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{r}_i^2+2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-i}\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_{i+j} \quad (2\text{-}69)$$

位移平方的平均值 $\langle \boldsymbol{R}^2\rangle$ 当然等于这些平均值的和，我们得到

$$\langle \boldsymbol{R}^2\rangle=\sum_{i=1}^{n}\langle \boldsymbol{r}_i^2\rangle+2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-i}\langle \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_{i+j}\rangle \quad (2\text{-}70)$$

如果是一种完全无规行走，也就是每个跳跃方向与前面的跳跃方向无关，那么对于任意的点积 $\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{r}_{i+j}$，总存在具有相反符号的另一点积，因此式（2-70）的第二项等于0。现在我们有

$$\langle \boldsymbol{R}^2\rangle=\sum_{i=1}^{n}\langle \boldsymbol{r}_i^2\rangle \quad (2\text{-}71)$$

在大多数情况下，原子要向周围运动就需要借助于缺陷(见第2.3.1.1节)，因此，在两次跳跃方向之间通常总是不可避免地存在记忆效应或者相关效应。为了理解这一点，让我们来看看图2-8a，这里以空位机制为例来说明。图中用实心圆符号表示的一个原子指明它是一个示踪原子，而且可以被跟踪观察。让我们假设该示踪原子和那个空位刚刚交换了位置。因为那个空位仍然邻接于该示踪原子，该示踪原子的下一次跳跃完全有可能抵消最近的一次跳跃。出现这种情况的概率事实上可以准确地表示为2/g，这里的 g 是点阵配位数(Kelly 和 Sholl，1987)。另一方面，如果该示踪原子沿着前一次跳跃的方向持续地跳跃，就需要那个空位徙动到点阵的格点位置 A，因此该示踪原子持续地沿着前一次跳跃方向跳跃的概率减小。换句话说，在示踪原子的两次跳跃方向之间存在某种记忆或者相关性。这决不意味着空位以某种方式有助于示踪原子跳跃。事实上，在这个例子中，空位周围的

那些原子随机地与空位一起跳跃，因此空位本身完全是以无规行走的方式运动，在那个空位的两次跳跃方向之间并不存在记忆或者相关性。值得注意的是，只要那个空位保留在这个示踪原子附近，并且能从非随机的方向接近这个示踪原子，在这个示踪原子的几次跳跃之间就会发生比较弱的相关。

让我们来考虑图2-8(b)，这里假设的是共线填隙机制（collinear interstitialcy mechanism）。让我们假设这个示踪原子处于那个间隙位置。第一次跳跃（一对原子的运动）将把这个示踪原子即刻带到某个规则点阵的格点位置，而某个新原子也就是原来处于某个规则格点位置的原子占据了那个间隙位置。再次运动的那对原子可能又含有这个示踪原子，如果是这样的话，就会抵消了这个示踪原子的最后一次跳跃。像空位机制那样，连续的两次示踪原子跳跃方向之间发生记忆或者相关完全是因为在缺陷的附近。然而，与空位扩散机制不同，在这里所述的情况中，仅仅对于由间隙位置→规则点阵的格点位置→间隙位置这类持续的几对示踪原子跳跃才发生相关效应。

A

a

b

图2-8　(a) 空位机制引起的相关效应(见正文)；(b) 填隙机制引起的相关效应(见正文)

在相关效应存在时，对矢量的点积之和 $\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_{i+1} \rangle$ 求平均就不再等于0。有一种方便的方法来定量地表示这些相关，就是求实际的 $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle$ 和 $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle_{random}$ 之比，$\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle_{random}$ 是从完全无规行走得到的 $\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle$，

$$f = \frac{\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle}{\langle \boldsymbol{R}^2_{random} \rangle} \tag{2-72}$$

·p. 98·

式中，f 这个量被称为示踪原子相关因子（traer correlation factor)，或者简单地称为相关因子(correlation factor)。“相关系数”(correlation coefficient)这个术语有时也被使用，但是并不提倡。由式（2-70）和（2-71)，我们有

$$f = \lim_{n \to \infty} 1 + \frac{2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-i}\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_{i+j} \rangle}{\sum_{i=1}^{n}\langle \boldsymbol{r}_i^2 \rangle} \tag{2-73}$$

值得注意的是，在式（2-73）中采用了求极限 $n \to \infty$，这是为了保证把所有可能的相关因素都包括进来。

已经有大量的专著涉及示踪原子相关因子的计算。早期的工作已经由 Le Claire (1970)详细地综述。对于各种扩散机制和晶格点阵，表2-1给出了 f 的一些结果。值得注意的是，对于间隙扩散机制，由表2-1可知，相关因子为1。对于间隙机制、其间隙的浓度被认为小得接近于0，这些间隙完全以无规行走的方式运动，非常类似于在空位辅助扩散机

制（vacancy-assisted diffusion mechanism）中的空位。因此，式（2-70）中的第二项消失，$f=1$。如果增加间隙的浓度，间隙之间互相影响，这样就存在相关，结果是示踪原子相关因子减小而小于1。事实上，示踪原子相关因子连续地减小，一直到只有一个间隙没有被占据。现在的这种情况与空位辅助扩散的情况相同。在面心立方点阵中，f随空位（或者没有被占据的间隙）浓度的变化如图2-9所示。当然，在这些间隙不能互相影响也就是一个位置的多重占据被禁止这种非物理的情景中，这些间隙在所有的浓度下都以某种完全无规行走的方式连续运动，而且 f 总是等于1。

表2-1 一些相关因子（在缺陷浓度无限低的情况下）

［引自 Le Claire（1970），Manning（1968）和 Murch（1982d）］

点 阵	扩散机制	f
蜂窝状结构	空位	1/3
正方形平面结构	空位	$1/(\pi-1)$
三角	空位	0.56006
金刚石	空位	1/2
体心立方	空位	0.72714
简单立方	空位	0.65311
面心立方	空位	0.78146
面心立方	双空位	0.4579±0.0005
所有点阵	间隙	1
NaCl 结构	共线填隙	2/3
CaF_2结构（F）	非共线填隙	0.9855
CaF_2结构（Ca）	共线填隙	4/5
CaF_2结构（Ca）	非共线填隙	1

·p. 99·

对于立方点阵，所有的跳跃都具有相同的长度，因此，我们可以有$|\boldsymbol{r}_i|=r$

$$\sum_{i=1}^{n}\langle \boldsymbol{r}_i^2\rangle = nr^2 \tag{2-74}$$

把式（2-74）与（2-67），（2-70）式结合起来，就得到

$$D^* = \frac{nr^2 f}{6t} = \frac{\Gamma r^2 f}{6} \tag{2-75}$$

式中，Γ是跳跃频率。在第2.3.4节将对跳跃频率作进一步讨论。这里把扩散系数划分为非相关部分（$\Gamma r^2/6$）和相关部分（f）。对于无规行走理论来说，这种划分是非常基本的划分。当然其他各种划分也是可以的，例如，只有那些并不立即相互抵消的跳跃才对跳跃频率有贡献，即“有效跳跃”频率，然而把扩散系数划分为非相关部分和相关部分看起来是最自然的一种划分。

示踪原子相关因子本身可以表示成

$$f = \lim_{n\to\infty}\frac{\langle \boldsymbol{R}^2\rangle}{nr^2} \tag{2-76}$$

该式对直接用计算机模拟计算 f 是非常有用的，请看 Murch（1984a）的评述。

我们看到，示踪原子相关因子 f 通常使得示踪原子扩散系数减小，其值小于无规行走($f=1$)时的值。为了完整地描述原子扩散过程，在 D^* 的表达式中包含 f 是必要的。然而，从表2-1可以看到，对于许多三维点阵，f 仅仅使 D^* 减少约20%－30%。这样的减小量并不比示踪原子扩散系数的常规测量值可以得到的精度(Rothman，1984)大多少，而且相对于计算跳跃频率 Γ（见第2.3.4节）所遇到的困难，这一点可以说并不是特别重要。然而，扩散过程中相关效应的研究是非常重要的，以至于在将近40年的期间内有大量的研究人员为此作出了极大的努力，这里有一系列的原因。首先，从表2-1能够看到，示踪原子相关因子相当敏感于起作用的扩散机制。虽然 f 本身是不可能测量的，但是Haven比（见第2.3.2节）和同位素效应（见第2.3.3节）的测量结果与 f 紧密联系，而且在一些有利的情况下能够有助于理解那些正在起作用的扩散机制。为了理解原子在固体中徙动的方式以及如何控制原子在固体中徙动的方式，扩散机制的辨识肯定是最重要的组成内容。

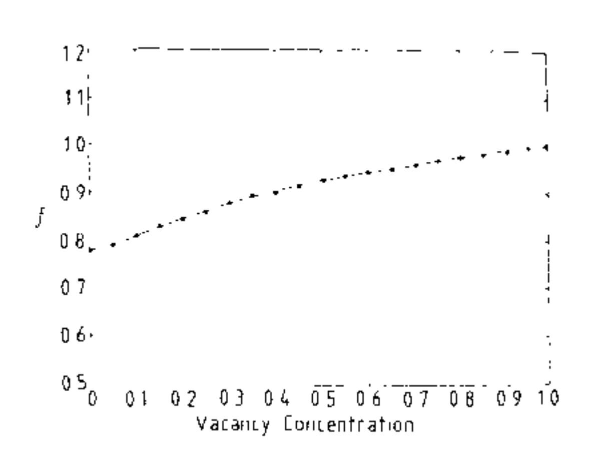


图2-9　对于面心立方点阵中非相互作用的那些空位，示踪原子相关因子（f）随空位浓度的变化关系[引自 Murch（1975）]

到目前为止，我们的大部分讨论与那些存在极少量缺陷的纯净固体有关。然而在大量的固体中表观缺陷浓度是相当高的，例如，高度偏离理想配比的化合物、快离子导体以及某些高浓度间隙固溶体。在这些情况下，相关效应趋于明显，并变得具有很大的温度依赖性。因此，示踪原子扩散的表观激活能包括了直接来源于相关因子的重要贡献。很显然，理解相关因子 f 是理解这些材料中扩散过程的一个非常重要的组成部分。我们将在第2.3.1.6节进一步讨论这一主题。在一些有序化的二元合金中，由于那些被迫从“正确”晶格位置跳跃到“错误”晶格位置的原子倾向于反转返回，也就是抵消那次跳跃，所以相关因子会变得很小。结果是示踪原子扩散系数会变得异乎寻常地小，主要是因为这种强烈的记忆效应。在第2.3.1.5节，我们将对此作进一步论述。

·p.100·

相关效应的另一重要情况是杂质扩散。杂质的相关因子在很大程度上取决于杂质原子与杂质周围那些基质原子的相对跳跃频率。在下一节，我们将进一步论述这个问题。

2.3.1.4　杂质相关因子

我们首先考虑杂质浓度相当小，以至于杂质扩散系数与组分无关的情况。在这种情况下，每一个杂质原子都可认为是在纯基质中扩散。这里假设是空位机制，这个杂质的跳跃频率为 ω_2，而那些基质原子的跳跃频率为 ω_0。下标的意义下面就会明白。

这里的“示踪原子”是杂质原子。在面心立方点阵中，由杂质相关因子 f_2 作为 ω_2/ω_0 的函数而得到的结果如图2-10所示。当 $\omega_2<\omega_0$（上面的曲线）时，由于杂质和空位互相交换位置以后，那个空位不再倾向于逗留在这个杂质周围，这个杂质的运动变得明显地去

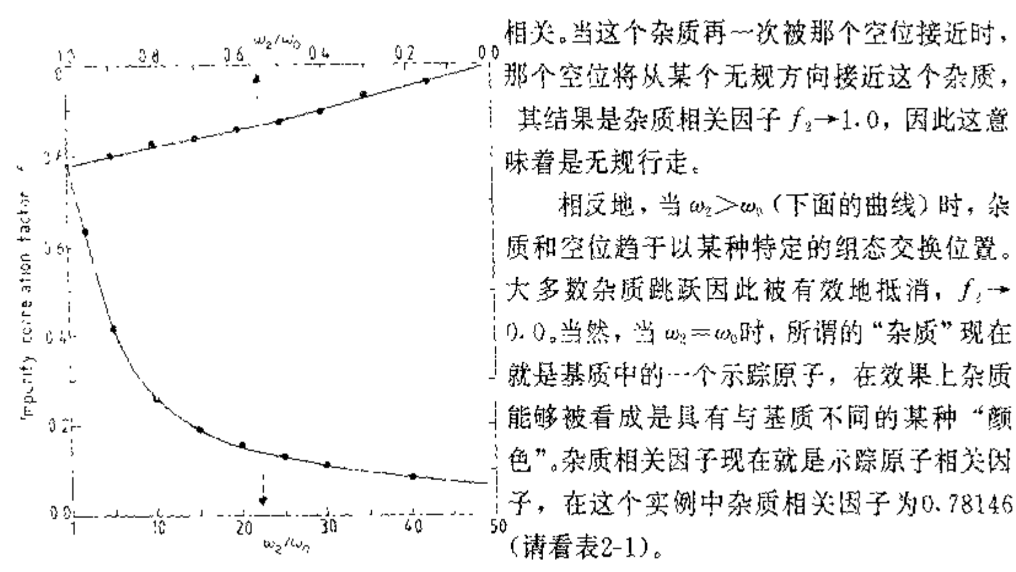


图2-10 在面心立方点阵中，杂质相关因子 f_2 是 ω_2/ω_0 的函数；黑点是计算机模拟结果（Murch 和 Thorn，1978），实线（Manning，1964）[此图引自 Murch 和 Thorn（1978）的论文]

相关。当这个杂质再一次被那个空位接近时，那个空位将从某个无规方向接近这个杂质，其结果是杂质相关因子 $f_2 \to 1.0$，因此这意味着是无规行走。

相反地，当 $\omega_2 > \omega_0$（下面的曲线）时，杂质和空位趋于以某种特定的组态交换位置。大多数杂质跳跃因此被有效地抵消，$f_2 \to 0.0$。当然，当 $\omega_2 = \omega_0$ 时，所谓的"杂质"现在就是基质中的一个示踪原子，在效果上杂质能够被看成是具有与基质不同的某种"颜色"。杂质相关因子现在就是示踪原子相关因子，在这个实例中杂质相关因子为0.78146（请看表2-1）。

扩散系数能够看成是某种非相关部分和某种相关部分［式（2-75）］的乘积。在上述的实例中，当 $\omega_2 > \omega_0$ 时，在减小了的杂质相关因子作用下，杂质扩散系数要减小，此时的杂质扩散系数要小于仅根据 ω_2 来预期的杂质扩散系数。类似地，当 $\omega_2 < \omega_0$ 时，在增大了的杂质扩散因子作用下杂质扩散系数要增加，此时的杂质扩散系数要超过仅根据 ω_2 来预期的杂质扩散系数。

一般情况下，在基质中存在杂质原子也影响处于这个杂质附近的那些基质原子的跳跃频率，因此，那些基质原子的跳跃频率不同于 ω_0。对于面心立方点阵，通常采用的模型是所谓五频率杂质模型（five-frequency impurity model），如图2-11所示。当基质中的原子和空位互换跳跃前后都是这个杂质的最近邻时，基质原子的跳跃频率是 ω_1。这种跳跃通常被称为"旋转跳跃"（"rotational jump"），因为在效果上基质原子能够围绕着这个杂质旋转。频率 ω_3 涉及一种"分离"跳跃（"dissociative" jump），所谓"分离"跳跃就是使得那个空位离开这个杂质的一种基质原子跳跃。最后，ω_4（图中没有标出）是"联合"跳跃频率，"联合"跳跃是把那个空位移动到这个杂质最近邻位置的一种基质原子跳跃，也就是说，ω_4 对应的跳跃是 ω_3 的相反过程。其它的基质原子跳跃都以频率 ω_0 出现。

图2-11 面心立方点阵中，杂质扩散的五频率模型（见正文），此图取自 Murch 和 Thorn（1978）的论文

·p. 101·

我们已经介绍了空位的"分离"跳跃和"联合"跳跃。这些跳跃直接地与相隔着第一

近邻间距的杂质-空位的结合能（impurity-vacancy binding energy）E_B 相联系，其关系式为

$$\omega_4/\omega_3 = \exp\ (-E_B/kT) \tag{2-77}$$

请注意，对于杂质和空位之间的相互吸引作用，结合能 E_B 为负。

Manning（1964）已经证明，对于五频率杂质模型，杂质相关因子 f_2 严格地由下式给出：

$$f_2 = (2\omega_1 - 7F\omega_3)\ /\ (2\omega_2 + 2\omega_1 + 7F\omega_3) \tag{2-78}$$

式中，F 是正在分离的空位分数，这些分解的空位从某个位置上永远消失，不能通过返回的一些空位来恢复。作为一个很好地近似，F 被表示为

$$7F = 7 - \left[\frac{10\alpha^4 + 180.5\alpha^3 + 927\alpha^2 + 1341\alpha}{2\alpha^4 + 40.2\alpha^3 + 254\alpha^2 + 597\alpha + 436}\right] \tag{2-79}$$

而 $\alpha = \omega_4/\omega_0$。

对于 F 的其它一些更精确的表述已经由 Allnatt 和 Lidiard（1987）作了综述。实际上，过分的严格大概是无法保证的。Manning（1964）已经考虑了把上述处理扩展到在第二近邻上有空位-杂质的种种相互作用的情况。

在体心立方点阵中，第二近邻距离与最近邻距离比较接近（事实上二者相差在15%以内）。从形式意义来说，我们需要考虑与一个空位有关的分离跳跃，从第一近邻跳跃到第二近邻、第三近邻（没有第四近邻）、以及第五近邻，这些跳跃频率分别用 ω_3，ω_3'，ω_3'' 来表示。

与上述分离跳跃相对应的逆向联合跳跃频率是 ω_4，ω_4'，ω_4''。我们还需要考虑从第二近邻到第四近邻的一些分离跳跃（ω_5）以及该过程的逆向跳跃（ω_6）。这里不存在旋转即 ω_1 跳跃。

一个杂质和位于第一近邻位置上的一个空位之间的结合能 E_{B1} 可以表示为［例如，请看 Bocquet 等人（1983）的文章］

$$\omega_4'/\omega_3' = \omega_4''/\omega_3'' = \exp\ \{-E_{B1}/kT\} \tag{2-80}$$

一个杂质与处于第二近邻位置上的一个空位之间的结合能 E_{B2} 可以表示为

$$\omega_6/\omega_5 = \exp\ \{-E_{B2}/kT\} \tag{2-81}$$

还有

$$\omega_4\omega_4/\omega_5\omega_3 = \omega_4/\omega_3' \tag{2-82}$$

•p. 102•

为了便于处理，通常作一些假设来减少跳跃频率的数目。有两个基本模型。第一个模型通常被称为模型 I。在模型 I 中，假设 $\omega_5 = \omega_0 = \omega_4' = \omega_4''$，这个假设意味着 $\omega_3' = \omega_3''$，$\omega_3\omega_5 = \omega_3'\omega_4$。另一方面，在第二个模型（模型 II）中，假设 $\omega_3 = \omega_3' = \omega_3''$，而且 $\omega_5 = \omega_6 = \omega_0$，这就把杂质-空位相互作用（impurity-vacancy interaction）实际上限制于第一近邻，这也意味着 $\omega_4 = \omega_4' = \omega_4''$。

根据模型 I 导出的表达式（Manning，1964；Le Claire，1970）为

$$f_2 = \frac{7\omega_3'F}{2\omega_2 + 7\omega_3'F} \tag{2-83}$$

其中 F 由下式给出：

$$7F = \frac{2\alpha^2 - 5.1817\alpha + 2.476}{\alpha + 0.8106} \tag{2-84}$$

而 $a=\omega_3/\omega_1'$。

根据模型Ⅱ导出的表达式为

$$f_2=\frac{7\omega_3F}{2\omega_2+7\omega_3F} \tag{2-85}$$

其中 F 由下式给出：

$$7F=\frac{3\alpha^3+33.43\alpha^2+97.38\alpha+66.06}{\alpha^3+8.68\alpha^2+18.35\alpha+9.433} \tag{2-86}$$

而 $\alpha=\omega_4/\omega_0$。

在简单立方点阵中［Manning，私人通讯，由 Murch（1982a）引用］和金刚石结构（Manning，1964）以及六角密堆积结构（Huntinton 和 Ghate，1962；Ghate，1964）中，以空位机制进行的杂质扩散的种种相关因子也已经有人作了计算。对于面心立方点阵和 AgCl 结构中以填隙式跳跃进行的杂质扩散的一些相关因子也已经有人报道（Manning，1959）。

在杂质扩散的大多数情况下，杂质相关因子的表达式具有如下的形式：

$$f_2=\frac{u}{\omega_2+u} \tag{2-87}$$

式中，u 仅仅含有一些基质频率；例如，对于面心点阵中的空位扩散，u 由下式给出：

$$u=\omega_1+\frac{\omega_3}{2}F\ (\omega_4/\omega_0) \tag{2-88}$$

杂质相关因子的这种形式尤其是和扩散中的同位素效应有关（见第2.3.3节），对于自扩散，这些同位素是一些基质示踪原子，然而作为同位素，实际上具有与基质稍微不同的跳跃频率，故能归类为“杂质”。我们还需要说明的是，对于杂质扩散，这些同位素也可能偶然地成为杂质性的。

作为这一节的结束语，必须牢记的是根据杂质相关因子的数学形式，杂质相关因子依赖于温度。在一个相当窄小的温度范围内，杂质相关因子对温度的依赖性常常用某种 Arrhenius 型表示式来近似，即

$$f_2\approx f_2^0\exp\ \{-Q'/kT\} \tag{2-89}$$

式中，Q' 是相关过程中的某一激活能（这里没有特定的物理意义），k 是玻尔兹曼常量，f_2^0 是一个“常数”。值得注意的是，Q' 将不可避免地包括在整个杂质扩散过程的激活能之中，而且也是很重要的。

2.3.1.5 浓合金系统的相关因子

·p.103·

当杂质浓度不超过1at.%时，上一节中讨论的那些杂质相关因子大概是适用的。杂质浓度较高时，从那些相关事件本身是独立的这个意义上来说，杂质不再可以看作是独立的。这样就存在一个实际困难，因为没有一个方便的途径既能够把前面的五频率杂质模型扩展到浓合金区域，又不会使跳跃频率的数目大量地增加到不可处理的程度。因此，人们提出来了多种模型，在这些模型中限制跳跃频率的数目，其结果仅仅是真实性有一些损失。

在这些模型中，第一个是由 Manning（1968，1970，1971）引入的“无规合金”模型

（“random alloy” model)。这个无规合金模型虽然简单，但可以很好地说明许多合金中的扩散行为，因此是相当重要的。假设合金中各个组元（二个或二个以上的组元）在原子尺度内均匀地混合，而且认为空位浓度非常低。在一个二元合金中，人们可以明确地指定原子的跳跃频率，例如 ω_A 和 ω_B，而且这些跳跃频率既与成分无关也与周围环境无关。显然，在合金非常稀的极限，这个模型对应于指定 ω_0为基质跳跃频率，指定杂质的跳跃频率用 ω_2表示而所有其它的基质跳跃频率都等于 ω_0。然而应当意识到，这个模型把跳跃频率 ω_A 和 ω_B 从物理上而不是数学上表达为“平均”跳跃频率。假设那个空位的平均跳跃频率由下式给出：

$$\omega_v = c_A\omega_A + c_B\omega_B \tag{2-90}$$

式中，c_A 和 c_B 分别是合金组元 A 和 B 的原子百分数比。Manning（1968，1970，1971）发现

$$f_A = \frac{S + (2-3x_0+c_B)\,\omega_B/\omega_A + (c_A - x_0)}{2\,\{S + (1-x_0)\,\omega_B/\omega_A + x_0\}} \tag{2-91}$$

式中

$$S = [\,\{(c_B - x_0)\,\omega_B/\omega_A + (c_A - x_0)\}^2 + 4x_0\,(1-x_0)\,\omega_B/\omega_A]^{1/2}$$

而

$$x_0 = 1-f$$

f 是空位在纯金属 A 或者 B 中扩散的相关因子。

式（2-91）是近似准确的。然而，de Bruin 等人（1975）、Murch 和 Rothman（1979）所作的 Monte Carlo 计算结果表明，除了 ω_A/ω_B 的比值非常大或者很小，例如，$\omega_A/\omega_B \geqslant 10^3$或者 $\omega_A/\omega_B \leqslant 10^{-3}$，这个近似实际上是非常好的。即使那样，其偏差也是不太大的。

Kikuchi 和 Sato（1969，1970，1972）采用了另一种不同的方法处理浓合金系统中的扩散。他们发展了由他们提出的路径概率方法（path probability method，简称 PPM），专门用来处理浓合金系统中的扩散问题。该方法可以看成是一种与时间有关的统计力学方法。他们的出发点是所谓二元合金，类似于 Ising 反铁磁模型（the Ising antiferromagnet model)。这个模型有时又称之为“键合”模型（“bond” model)，引入 E_{AA}，E_{BB}，E_{AB}分别表示 A-A，B-B，A-B 类型的最近邻分量之间的相互作用。人们对这个模型的种种平衡态特性是很熟悉的，例如，请看 Sato（1970）的论文。注意由下式定义的有序化能：

$$E = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB} \tag{2-92}$$

这是方便合适的（注：有序化能在文献中还有其它一些定义，与这里的定义不同之处在于相差一个负号或者是因子2）。当 $E>0$时，在体心立方点阵和简立方点阵中都有一个有序化区域（面心立方点阵比较复杂，还没有人用 PPM 对之作研究）。这个有序化区域对称地位于$c_A=0.5$附近。当 $E<0$时，在较低的一些温度下有一个二相区域（这一方面还没有人用 PPM 来研究）。该模型的交换频率 ω_A 和 ω_B 没有象无规合金模型那样明显地给定，然而这些交换频率可以用一个指定的原子在一种特定构形组态中的各种相互作用能（键能）通过下述途径来表示：

·p. 104·

$$\omega_i = \nu_i \exp\{-U_i/kT\}\cdot\exp\{(g_i E_{ii} + g_j E_{ij})/kT\},\quad i=A,\ B\quad i\neq j \tag{2-93}$$

式中，$E_{ij}<0$，ν_i 是点阵振动频率，U_i 是相互作用不存在时的鞍点参考能，g_i 是在指定原

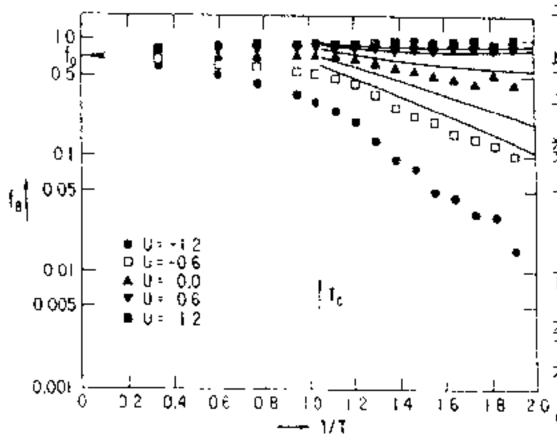


图 2-12 在 $A_{0.6}B_{0.4}$ 合金中，对于 $U=(E_{AA}-E_{BB})/E$ 的各种值，示踪原子 B 相关因子的 Arrhenius 图。横坐标以 E/k 为单位［此图取自 Murch（1984a）的论文，其中各种数据点根据 Bakker 等（1976）的论文绘出，曲线根据 Kikuchi 和 Sato（1969，1970，1972）的论文绘制］

子的最近邻原子中与指定原子类型相同的那些原子的数目，g_i 是在指定原子的最近邻原子中与指定原子类型不同的其它一些原子的数目。ω_i 的其它各种形式也是可以的，但是关于此点还没有发展。

在路径概率方法中，一个路径概率函数可以用解析式表示，然后求极大值，这个过程类似于平衡态统计力学中求自由能极小。最初所作的计算运用的是所谓时间平均变换法(time-averaged conversion)。由此而得到的一些计算结果与后来的 Monte Carlo 计算机模拟结果不一致。最近，研究人员作了大量的改进（Sato，1984），改进以后的那些结果现在与计算机模拟的结果符合得相当好。一个有代表性的例子如图2-12所示，在这个实例中，把早期的那些结果与由 Bakker 等（1976）所作的 Monte Carlo 模拟计算结果进行了比较。请注意在有序-无序转变时曲率的变化。这些相关因子在有序化一侧的数值比较小，一般地可以把此归结于一些跳跃反向的概率比较大，这是因为当一个原子从“正确”的亚点阵跳跃到“错误”的亚点阵时，只要空位仍然存在，该原子倾向于颠倒那次跳跃。若干跳跃的这种相互抵消明显地导致了 f 数值的减小。

虽然没有特定的理由可以假设相关因子必须遵循 Arrhenius 关系，例如，类似于式(2-89)，而上述结果基本上表明了相关因子遵循 Arrhenius 关系。确定对总激活能的贡献是困难的，因为 U 在这些计算中是个“旁观量”（“spectator quantity”），而且在同样的工作中空位形成能还没有计算，尽管这个模型的空位形成能可以单独地决定（Lim 等，1990）。然而，由作者所作的初步估算表明，在 AB 之理想配比成分低于有序-无序转变成分时，相关因子对激活能的贡献可以高达30%（在一种典型的有序化合金中）。

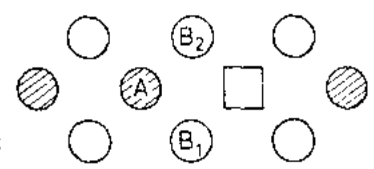
我们已经指出，若干跳跃的相互抵消使得 f 的数值减小。不过在有序化结构中有多种连续的跳跃导致了有效扩散。在这些连续跳跃序列中，最重要的是所谓六步跳跃循环机制（six-jump cycle mechanism），现在我们就简要地进行讨论。当然，这种连续跳跃序列也点缀着一些反向跳跃。

•p. 105•

在各种完全有序化结构中扩散有一定的困难，这在早期阶段就清楚了。空位的某种纯粹无规的行走将产生大量的无序态，并不可避免地导致固体点阵能大量的增加。可能是 Huntington（见文献 Elcock 和 McCombie，1958）首先提出，譬如说在 B2结构中，多个原子的净徙动可能是以一种特殊的六空位跳跃序列来进行，这仅伴随着能量相当微弱地增加。在有序化的正方形点阵中，这种六步跳跃循环序列如图2-13a 所示（Bakker，1984），图2-13b 是该循环跳跃序列的能量变化示意图。原始的结构组态和跳跃结束后的结构组态都具有相同的能量，但是与前者相比，后者有多个原子跳跃所形成的一个净徙动。

专用于六步跳跃循环序列的相关因子最近已经由 Arit 等 (1989) 计算。早期的路径概率方法计算和 Monte Carlo 模拟 (Bakker，1984) 都包含了六步跳跃循环序列。在这些计算中得到的相关因子要对所有的可能序列求统计平均，当然也要对各种跳跃反向取统计平均，后者是占优势的。

在浓合金系统中，有关相关因子的深入详细讨论可以从 Bakker (1984) 所作的详细评述中找到。我们还要提及 Bocquet 等 (1983) 对金属和合金中的扩散所作的更一般化的评论。



2.3.1.6 高度缺陷系统的相关因子

许多固体，例如各种非理想配比化合物、添加化合物以及快离子导体等，都表现出具有非常高的缺陷浓度。如果存在大量的空位，就会使相关因子的数值增加，这可能首先被 Manning (1968) 注意到。实际上，过量的空位会使一个示踪原子的反向跳跃的相关性消失，请看第2.3.1.3节的有关论述。随着空位数增加，我们接近于单个原子的逗留极限（为了方便起见，这里指的是示踪原子），而且就像拟合一个间隙子的完全无规行走那样，其相关因子为1。在这两个极端情况之间，如果空位是随机分布的，人们找到了相关因子的近似线性行为 (图2-9)。

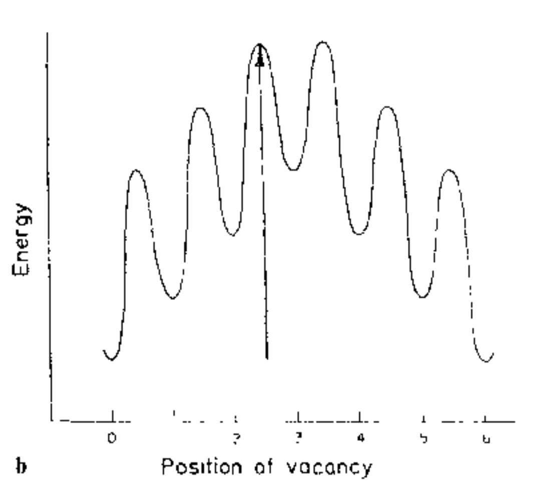


图2-13 (a) 有序化的正方形点阵中的六步跳跃循环序列；上图表示了一个空位行走的途径，下图表示了该空位经过这个完整循环所形成的位移 (Bakker, 1984)。(b) 在这个六步跳跃循环过程中，能量变化的示意图 (Bakker, 1984)

·p. 106·

因为原子之间的排斥性，那些空位通常不是随机分布。当那些空位不是随机分布时，相关因子的行为变得更加复杂化。已经做过的那些计算都是针对所谓点阵气模型 (so-called lattice gas model) 来进行。在这个点阵气模型中，原子占据了某个刚性点阵的各个分立的晶格位置，而第一近邻相互作用被代表性地用来表示原子之间的相互作用。对于最近邻吸引互作用，一个二相区域在低温下对称地在浓度为0.5附近形成。相反地，对于最近邻排斥互作用，一个中心位于浓度为0.5附近的有序化区域将在那些简单点阵中形成，例如，在蜂窝状结构、正方形平面结构或者简立方结构中形成。面心立方点阵和三角点阵要复杂一些，因此还没有被研究。因为排斥互作用最有可能存在，我们在这里将集中注视排斥互作用。有点类似于浓合金中情况，对于一个给定的组态结构，一个给定原子与一个空位的交换频率可以写成

$$\omega=\nu\exp\{-U/kT\}\cdot\exp\{g_{an}\phi_{an}/kT\} \tag{2-94}$$

式中，g_{nn}是在给定原子最近邻位置上的那些原子的数目，U 是一个孤立原子的扩散激活能，ν 是振动频率，而 ϕ_{nn}是原子-原子相互作用能。可以看到，原子之间的最近邻排斥互作用使激活能减小。其它的一些交换频率也是可能存在的，但是大部分计算都使用这一种形式。

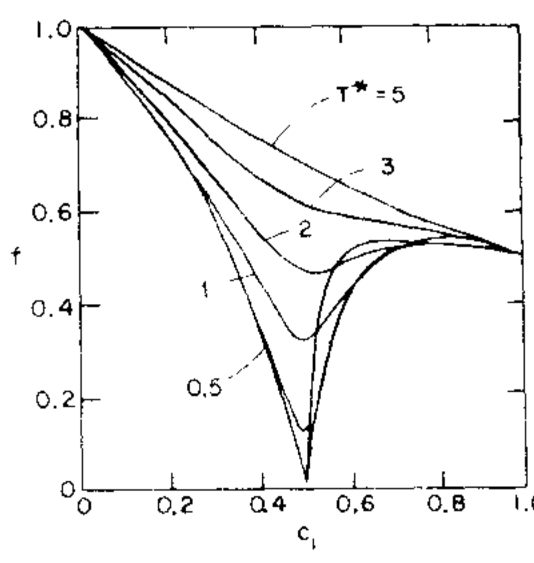


图2-14　在具有最近邻排斥作用的蜂窝状点阵中，示踪原子相关因子对离子的位置分数 c_i 的依赖性，这是路径概率方法的计算结果，$T^* = kT/\phi_{nn}$ [引自 Murch (1982d)]

明显地，各种点阵气模型在其扩散行为方面一般不可能是逼真的。各种点阵气体模型使人感兴趣，主要是因为它们所呈现的行为具有丰富的物理内容，而且这些行为很可能或多或少地会在实际材料中出现。令人惊奇的是，采用仅考虑最近邻相互作用的点阵气模型可以相当好地描述一些材料，例如间隙式固溶体材料。这必定是最最重要的短程相互作用的结果。

Sato 和 Kikuchi (1971) 把他们的路径概率方法 (PPM) 运用到点阵气模型。特别是对于蜂窝状点阵已经作了大量的计算。同样大规模的 Monte Carlo 计算也已经就蜂窝状点阵和许多其它点阵进行，请参考 Murch (1984a) 写的评述。代表性的结果如图2-14所示。相关因子曲线上有一个显著的极小，这是由于结构有序化的一些影响。这种有序化的结构由原子和交替排列的空缺位置组成。在图中箭头所指明的那个温度下，有序化结构具有较宽的成分变化范围，被合适的空缺位置或者“间隙”位置所容纳。如果一个原子从这个正确的点阵格位跳跃到那个错误的点阵格位，它倾向于反转那次跳跃，因此得到的相关因子的数值就小。像在有序合金中那样，有多种跳跃序列导致长程扩散。总的说来，这些跳跃序列以类填隙的一些行进为基础，但并不是象在真实的填隙机制中那样由两个原子一起运动，在这里两个原子的运动在时间上是隔开的。

·p.107·

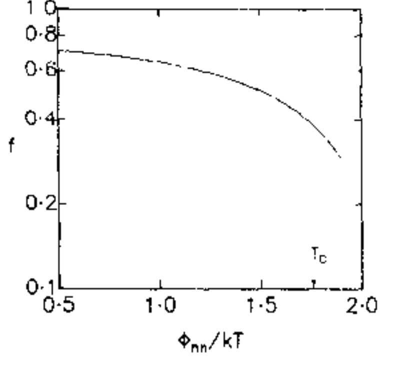


图2-15　示踪原子相关因子的 Arrhenius 标绘图。这是对具有50%的粒子和50%空格位的正方形点阵气模型所作的 Monte Carlo 模拟计算结果 (Zhang 和 Murch, 1990)

就像合金中的 f 那样，在点阵气中，f 对温度的依赖性是很强的。把 f 再次用一种 Arrhenius 形式写出来，例如式 (2-89)，这是通常的做法，但是没有任何理由必须假设 f 真正地采取这种形式。图2-15表示的是在正方形平面点阵气中这种 Arrhenius 行为。事实上，在有序-无序转变温度之上和转变温度之下，Arrhenius 标绘图都是弯曲的。虽然在实验研究中由于温度范围非常小，这一点可能会被忽略，这种激活能包含在实验示踪原子扩散激活能中，这很可能是不容忽略的一项重要贡献。

缺陷浓度高的缺损材料中有关示踪原子相关的问题，许多地方都在详细地研究；例如，请看 Murch（1984a）和 Sato（1989）的论文。

2.3.1.7 物理相关因子或者电导率相关因子

我们在第2.3.1.3节已经看到，种种示踪相关效应按惯例都是包含在所谓示踪原子相关因子中。相关因子以这种方法表现为在无规行走表示中示踪原子扩散系数［式（2-75)］的相关因子。

在1971年，Sato 和 Kikuchi 论证了离子电导率（ionic conductivity）也包含某种相关因子，现在被称为物理相关因子（physial correlation factor）或者电导率相关因子（conductivity correlation factor），用符号 f_I 表示，有时也用 f_c 表示。在通常的跳跃模型（hopping model）中，对于直流电导率 σ（0）的表示，我们有

$$\sigma(0)=C(Ze)^2\Gamma_q r_q^2 f_I/6kT \tag{2-95}$$

式中，C 是单位体积内电荷载流子的浓度，Z 是电荷数，e 是电子电荷，Γ_q 是跳跃频率，r_q 是电荷跳跃的距离，k 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度。

f_I 没有尽早地出现的原因是由于只有当相当高的缺陷浓度存在，并且还存在离子-离子相互作用，或存在陷阱位置，或者是离子—离子相互作用和陷阱位置都存在时，f_I 才显得重要，此时，$f_I \neq 1$。Sato 和 Kikuchi（1971）在他们的先驱性工作中探索了含有上述情况的模型。在点阵气模型中，最近邻原子在具有不等价位置交替排列的蜂窝点阵中扩散，他们由此而得到的有关 f_I 一些结果如图2-16所示。

·p.108·

这项工作成为发展离子导体中相关效应新领域的起点。这个领域最近已经由 Murch 和 Dyre（1989）综述。

在历史上，从原子论的角度来确定 f_I 的意义耗费了一些时间，主要是因为各种计算（路径概率方法和 Monte Carlo 方法）以计算电荷的流动为基础。下面一些方程是有启发指导性的方程。Dyre 和 Murch（1986）论证了 f_I 由下式表示

$$f_I=f+cg \tag{2-96}$$

式中，f 是大家熟悉的示踪原子相关因子（参考第2.3.1.3节），c 是粒子的位置分数，g 是双粒子相关因子。g 这个量本身被定义为

$$g=\lim_{V\to\infty}\lim_{t\to\infty}N\langle \boldsymbol{R}_m(t)\cdot\boldsymbol{R}_n(t)\rangle/\Gamma_q t r^2 \tag{2-97}$$

式中，N 是在体积 V 中实体的数目，下标 m 和 n 表示不同的离子，Γ_q 是跳跃频率，t 是跳跃时间，r 是跳跃距离，$\boldsymbol{R}_m$ 是在时间 t 内离子 m 的位移。

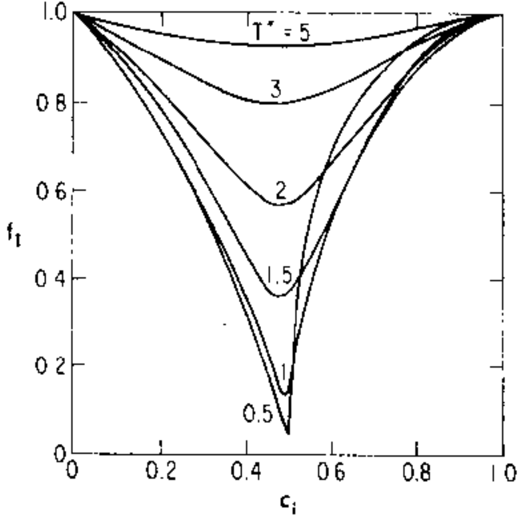


图2-16 在具有最近邻排斥作用和不等价位置的蜂窝状点阵中，物理相关因子对离子位置分数 c_i 的依赖关系。这是采用路径概率方法计算的结果。$T^*=kT/\phi_{nn}$，而先验性假设的位置差额为 $5\phi_{nn}$［引自 Murch（1982d）］

物理相关因子也可表示为

$$f_I=\lim_{n\to\infty}\langle\Delta \boldsymbol{R}^2\rangle/nr^2 \tag{2-98}$$

式中，$\Delta \boldsymbol{R}$ 是该体系在时间 t 内经过总共 n 次跳跃后的总位移。它与式（2-76）有一个很重要的不同之处，就是这里的 $\Delta \boldsymbol{R}$ 是整个体系的位移而不是个别粒子的位移。$\Delta \boldsymbol{R}$ 只不过是发生在时间 t 内所有个别粒子位移之和：

$$\Delta \boldsymbol{R}=\sum_{\substack{\text{all}\\\text{particles}}}\boldsymbol{R}_i \tag{2-99}$$

我们现在能够看到，f 只包括了某一单独（示踪元素）粒子的各种相关效应，而 f_I 则包括了整个体系的各种相关效应，整个体系本身就好象是某一（假设的）单独粒子在起作用。体系的相关因子 f_I 在直流离子电导率式（2-95）中出现，也在化学扩散中（请看下面的内容）出现，但不在示踪元素扩散中出现。

要使得 $f_I\neq1$，什么条件是充分的？首先，各种缺陷的浓度要相当高（见图2-16）。其次，在各种缺陷的浓度高得使 f_I 具有一个有意义的值的情况下，各类点阵格点位置的不等价（因此也就是可变的跳跃频率），或者这些离子间的种种互作用，或者这些离子易受影响性方面的各种差别，所有这些条件都是充分的。

•p. 109•

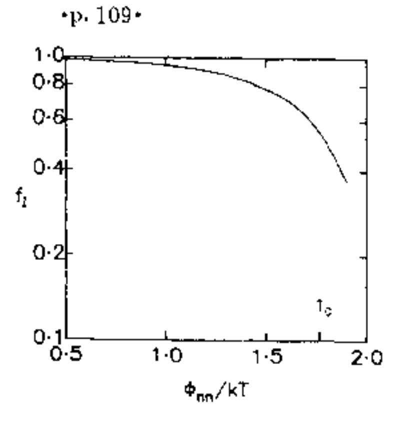


图2-17 物理相关因子的 Arrhenius 图。这是对具有50%的粒子和50%空格位的正方形点阵气模型所作的 Monte Carlo 模拟计算结果（Zhang 和 Murch，1990）

对于那些缺陷浓度高的材料，f_I 的重要性无论怎么强调也不会过分。在对被 Y_2O_3 掺杂的 CeO_2（要获得高浓度的阴离子空位）适用的模型中，有人最近通过计算 f_I 后发现，在455K，当 Y^{3+} 含量低时，f_I 所具有的值为1，而当 Y^{3+} 含量高到能使14%的阴离子位置空着时，f_I 的值则从1变小，小到只有0.05（Murray 等，1986）。f_I 的值如此之小主要起因是 Y^{3+} 离子的陷阱捕获效应。物理相关因子也与温度有关，但是没有任何特定的理由要求把 f_I 取为某种 Arrhenius 形式。图2-17所示的是一个代表性的结果，这是在有序-无序转变点之上和转变点之下的点阵气中的情形。这个图在转变点上、下的两个区域都有一些弯曲，虽然在一个窄小温度范围内进行的实验中，这一点有可能会被忽略，实际上它是存在的。直流离子电导的总激活能中包括了与 f_I 相联系的激活能。这种与 f_I 相联系的激活能对总激活能的贡献不能被忽略。在对被 Y_2O_3 掺杂的 CeO_2 适用的模型中，当 Y^{3+} 的含量非常高时，这项贡献的大小要达到30%。

有关 f_I 应用的大部分论文都是集中于离子导体。然而 f_I 也出现在单组元体系化学扩散系数的表达式中，例如，

$$\tilde{D}=\Gamma r^2 f_I\,(1+\partial\ln\gamma/\partial\ln c)/6 \tag{2-100}$$

或者利用式（2-75）把上式写成

$$\tilde{D}=\frac{D^*}{f}f_I\left(1+\frac{\partial\ln\gamma}{\partial\ln c}\right)$$

式中，γ 是这些粒子的活度系数，它与括号里的项构成“热力学因子”。此式应用子间隙固

溶体，也应用于像用 Li 添加到 TiS_2 这一类添加化合物，对于这类材料，原子在有缺陷的点阵中的迁移率由速率来决定。然而，此式不可用于离子导体，因为在离子导体中为了保持电荷平衡，成分的变化由原子迁移率或者在另一个点阵上空穴-电子跳跃（hole-electron hopping）来控制。例如，在氧化钙稳定的氧化锆这种氧离子导体中，氧离子空位浓度的组分变化就可能是由掺杂物钙离子在阳离子格点上的迁移率来决定。

2.3.1.8　相关函数

在扩散过程中，还有大量的其它相关现象。为了便于用统一的方式讨论这些相关现象，譬如说对于二元体系，首先引入一些相关函数是合适的。可以通过下述方法来建立这些相关函数与唯象系数（见第2.4节）之间的联系。对于对角线上的那些唯象系数，我们有（Allnatt 和 Allnatt，1984）

$$L_{ii}=L_{ii}^{(0)}f_{ii}\quad i=\mathrm{A},\ \mathrm{B} \tag{2-101}$$

这里的 $L_{ii}^{(0)}$ 是 L_{ii} 中非相关的部分，也就是，

$$L_{ii}^{(0)}=C_i\Gamma_i r^2/6kT\quad i=\mathrm{A},\ \mathrm{B} \tag{2-102}$$

式中，C_i 是单位体积内 i 类粒子的数目，Γ_i 是 i 类粒子的跳跃频率，r 是跳跃距离，k 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度。对于非对角线上的那些唯象系数，有 Onsager 关系 $L_{AB}=L_{BA}$，我们有

$$L_{AB}=L_{AA}^{(0)}f_{AB}^{(A)}=L_{BB}^{(0)}f_{AB}^{(B)} \tag{2-103}$$

把 L_{ij} 作这样的划分看来像是武断的。这种选择在很大程度上起因于要和示踪原子扩散系数进行类比，根据式（2-75）及其有关的论述，示踪原子扩散系数被划分为两部分的乘积，一部分是非相关的，其中包含跳跃频率等因素，另一部分是相关部分，含有示踪原子相关因子。

·p. 110·

在这里有必要对 f_{ij} 作一些物理上的理解。f_{ij} 有两种等价的表示方法。首先，Allnatt（1982），Allnatt 和 Allnatt（1984）论证了 f_{ij} 具有爱因斯坦表达式的形式，使人联想起示踪原子相关因子的表达式［见式（2-75）］。因此，对于 A，B 二元体系，他们给出

$$f_{AA}=\langle\Delta \boldsymbol{R}_A^2\rangle/n_A r^2 \tag{2-104}$$

式中，$\Delta\boldsymbol{R}_A$ 为 A 类粒子的体系的位移，即 $\Delta\boldsymbol{R}_A$ 是所有 A 类原子的位移矢量和，n_A 是 A 类粒子跳跃的总次数。这样，该体系中 A 类粒子的集团（group of particles of type A）本身就可以作为一个（假定的）粒子来处理，而 f_{AA} 就是它的相关因子。

类似的，

$$f_{AB}^{(i)}=\langle\Delta\boldsymbol{R}_A\cdot\Delta\boldsymbol{R}_B\rangle/n_A r^2\qquad i=\mathrm{A},\ \mathrm{B} \tag{2-105}$$

因此，$f_{AB}^{(i)}$ 表示所有 A 类原子的位移矢量和与所有 B 类原子的位移矢量和之间的一些相关性。

理解 f_{ij} 的另一种可选择的方法是采用驱动力作用下出现的各种漂移。对于一个 AB 二元体系，其中仅仅由 A 类原子直接感受到外部驱动力 F_d，让我们来考虑一个“想象的实验”。可以直接地论证（Murch，1982），f_{AA} 由下式给出：

$$f_{AA}=\frac{2kT\langle X_A\rangle}{F_d n_A r^2} \tag{2-106}$$

式中，$\langle X_A\rangle$ 是 A 类原子在该驱动力作用下的平均漂移距离，n_A 是一个给定的 A 类原子在时间 t 内跳跃的次数。然而，虽然仅仅是 A 类原子直接地感受到该驱动力的作用，B 类原子也能间接地感受到该驱动力的作用，因为 B 类原子也像 A 类原子那样在竞争同样的空位。相应地，也存在 B 类原子的漂移，它要比 A 类原子的漂移小。在这种情况下，与 B 类原子漂移相联系的相关函数 $f_{AB}^{(r)}$是

$$f_{AB}^{(r)}=\frac{2kT\ \langle X_B\rangle}{F_d\Gamma_I tr^2} \tag{2-107}$$

式中，$\langle X_B\rangle$ 是 B 类原子的平均漂移距离。

相关函数的计算

对于各种杂质模型、无规合金模型和合金相互作用（或者键合）模型，已经有人进行了若干计算。最近，Allnatt 和 Lidiard（1987）已经对一些杂质体系中相关函数的计算做了详尽地评述。在这里，我们仅限于讨论面心立方点阵中五频率杂质模型的一些结果；请参阅图2-11及其与该模型细节有联系的正文。

仔细地分析式（2-104）可以看到，以 A 类原子为例，当 A 类原子在 B 中是无限稀的杂质，即 $c_A\to 0$时，A 类原子构成的体系蜕化为单个的 A 原子。对角线上的相关函数 f_{AA} 相应地蜕化为相关因子 f_A。对于面心立方点阵中五频率杂质模型，我们已经给出了 Manning（1964）对 f_A 的表示［见式（2-78）］。Manning（1968）的工作表明，人们可以通过仔细地分析各个杂质在某个区域的跳跃轨道来计算交叉相关函数 $f_{AB}^{(A)}$。他发现 $f_{AB}^{(A)}$由下式表示：

$$f_{AB}^{(A)}=2f_A\cdot\left[\frac{\omega_3\ [3-7\ (1-F)\ (\omega_4-\omega_0)\ \omega_4^{-1}]\ -2\omega_1}{2\omega_1+7F\omega_3}\right] \tag{2-108}$$

·p. 111·

式中的 F 由式（2-79）给出，它是正在分离的空位的分数，这些分离的空位不仅永久地从某个位置上消失，而且不可能由返回的空位来补偿。

让我们回到已经在第2.3.1.5节详细描述过的二元无规合金模型。有关相关因子的一些明确表示式已经由 Manning（1968）推导出来。他发现 f_{AA}可以由下式表示：

$$f_{AA}=f_A\left(1+2c_A\omega_A f_A\left[M_0\sum_{k=A,B}c_k\omega_k f_k\right]\right) \tag{2-109}$$

还有

$$f_{AB}^{(A)}=2c_Ac_B\omega_A\omega_B f_A f_B\cdot\left[c_A\omega_A M_0\sum_{k=A,B}c_k\omega_k f_k\right]^{-1} \tag{2-110}$$

式中，$M_0=2f(1-f)$，而 f 是在任一组元构成的纯点阵中示踪原子相关因子。

在种种相互作用键合模型（请看第2.3.1.5节）中，特别是伴随着采用路径概率方法和通过计算机模拟，一些相关函数也已经有人计算。对于在 A 和 B 之间出现有序化的简单立方点阵，计算机模拟计算相关函数的一些结果如图2-18、图2-19所示。

现在来对这些量的特性做一个简要的论述是合适的。首先，关于 f_{AA}，随着 $c_A\to 0$，这些 A 原子的行为就像 B 基体中的杂质，f_{AA}实际上蜕化为杂质相关因子 f_A。在 $c_A\approx 0.5$ 时，f_{AA}的那些极小值进一步表明在有序化合金的扩散过程中跳跃反向占优势。随着 $c_A\to 1$，所有的曲线都汇聚到1，在 f_{AA}中包含的一些相关效应彻底消失了。其次，让我们来看看 $f_{AB}^{(A)}$。随着 $c_A\to 0$，A 原子再次表现得就像 B 基体中的一个杂质。$f_{AB}^{(A)}$的物理意义已经在前面讨论了，参见式（2-107）。在这种极限情况下，那些 B 原子对 A 原子的干扰最大。类

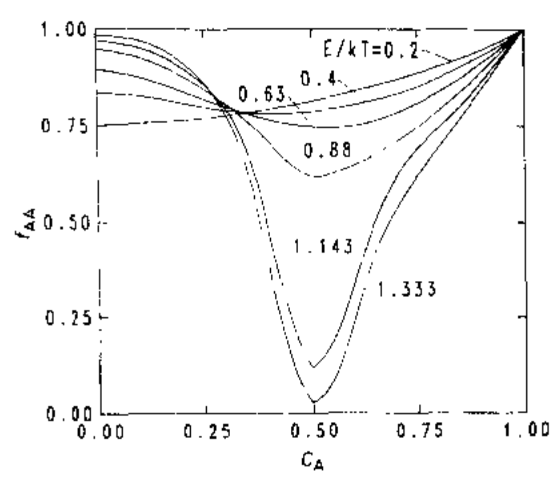


图2-18　在有序化能具有各种数值时，简立方合金中对角化的物理相关因子 f_{AA} 与 c_A 的函数关系。这是采用 Monte Carlo 方法计算的结果［引自 Zhang 等（1989a）］

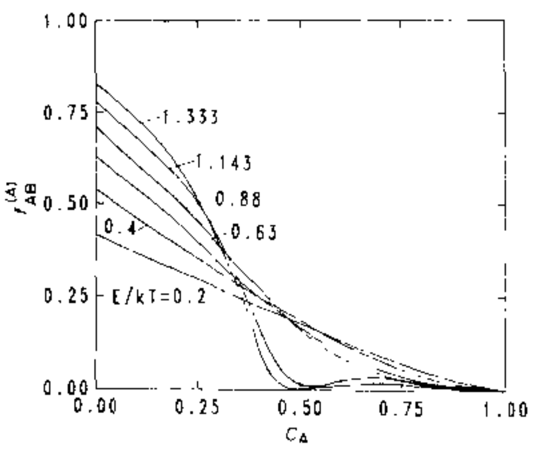


图2-19　在有序化能具有各种数值时，简立方合金中非对角化的物理相关因子 f_{AB}^{A} 与 c_A 的函数关系。这是采用 Monte Carlo 方法计算的结果［引自 Zhang 等（1989a）］

似于 f_{AA}，作为跳跃抵消的结果，$f_{AB}^{(A)}$的那些极小在 $c_A\approx0.5$时出现。随着 $c_A\to1$，所有的曲线都收敛于0，因为此时 B 原子的数目非常非常少，B 原子对 A 原子的扩散不再能起什么影响作用了。

手中掌握了这些相关函数，你就可以构成各种各样的相关项，而这些相关项经常在离子电导率和化学扩散的研究中出现。下面我们将仅局限于一些二元体系。有些体系已经在第2.3.1.7节作了处理。

·p.112·

离子电导率中的相关（二元体系）

当离子电导率在一种材料中出现时，如果这种材料是由共享同一个亚点阵（因此，与相同的一些缺陷竞争）的两类或者更多种类的离子携带电流，那么在二个离子电导率之间就存在相关效应或者干涉效应。当这二类离子存在而且空位机制起作用时，这些直流离子电导率的表达式分别为（Murch 和 Dyre，1989）

$$\sigma_A=\frac{e^2Z_A^2C_A\Gamma_Ar^2}{6kT}\left[f_{AA}+\frac{Z_B}{Z_A}f_{AB}^{(A)}\right] \tag{2-111}$$

$$\sigma_B=\frac{e^2Z_B^2C_B\Gamma_Br^2}{6kT}\left[f_{BB}+\frac{Z_A}{Z_B}f_{AB}^{(B)}\right] \tag{2-112}$$

式中，e 是电子电荷，$Z_{A(B)}$是 A（B）离子所携带的电荷数，$C_{A(B)}$是 A（B）离子的浓度，$\Gamma_{A(B)}$是 A（B）离子的跳跃频率，r 是跳跃距离。

式中用方括号括起来的那一项有时被称为二元电导率相关因子（binary conductivity correlation factor），实际上，它们在形式上是式（2-95）中 f_I 的二元类似物。式（2-111）和式（2-112）变成

$$\sigma_A=e^2Z_A^2C_A\Gamma_Ar^2f_{IA}/6kT \tag{2-113}$$

$$\sigma_B=e^2Z_B^2C_B\Gamma_Br^2f_{IB}/6kT \tag{2-114}$$

对于熟悉用 Manning（1968）方法来处理杂质离子电导率的那些读者，可以把 f_{IA}

（这里，A 是 B 中的杂质）表示成

$$f_{IA}=f_A\left\{1+\frac{Z_B}{Z_A}\langle n_p\rangle\right\} \tag{2-115}$$

式中 f_A 是杂质相关因子（impurity correlation factor），而 $\langle n_p\rangle$ 是由 Manning 引入的一个复数动力学参量。由 Manning（1968）设想的式（2-115）只能应用于空位浓度非常小的那些情形。虽然空位-风效应这个术语常用于 f_{IA}那个整体，式（2-115）中用括号括起来的那一项也经常被不确切地称为空位-风效应。在杂质是基质的一种示踪原子而且 $Z_A=Z_B$ 这种特殊情况下，式（2-115）中用括号括起来的那一项就还原成 f_A^{-1}，从而 $f_{IA}=1$，而且在离子电导率中不存在任何相关性。然而，需要强调的是，这一结果仅仅在空位浓度非常小时才适用。如果缺陷浓度高，这些缺陷一般不能无规地分布，那些来源于非理想化影响的残余相关还是存在。由式（2-95）可以看到，f_I 包括了这些残余相关。

在五频率杂质模型中（见第2.3.1.4节），对于各种跳跃频率的一些组合，有可能会使 f_{IA}［式（2-115)］变为负值。特别是当空位和杂质牢固地结合在一起，也就是当 $\omega_4>\omega_3$时，这种情况就有可能会出现。束缚于杂质的那些空位能够绕过该杂质由基质原子流输运。于是该杂质向高电场运动的概率可能会比它向低电场运动的概率大。因此该杂质实际上可以向高电场运动，这与“预计的”方向相反。更详细的情况请参考 Manning（1975）的论文。在五频率杂质模型中，即使 $Z_A=Z_B$，也可能使杂质的 f_{IA}值大于1。

·p. 113·

对于浓缩的相互作用体系，f_{IA}以及 f_{IB} 的计算是有些意思的，特别是像 Na、Kβ 铝土这一类混合快离子导体的情况。运用路径概率方法计算得到了 f_{IA}以及 f_{IB}，这些结果的一个实例如图2-20所示。这种点阵气模型包含 A 和 B 两类组元（$Z_A=Z_B$），在蜂窝形点阵中还有20%的空位。该模型是快离子导体 Na、Kβ 铝土的近似模型，虽然这个模型可能也是某些硅酸盐玻璃（silicate glass）的一种合理的描述。请注意 f_{IA}和 f_{IB}曲线图上的极小值。这些极小值是由一种所谓“渗透困难”（“percolation difficulty”）引起的，在有序化排列产生的那种流动中存在这种“渗透困难”。物理上，大部分跳跃都是可以反向跳跃的。这个效应随着维度的降低似乎更强（事实上所有的相关效应都如此），看来好象是对所谓混合碱效应的主要贡献者。这个效应的特征是，在中间的那些混合组分，直流离子电导率大量地减小，但没有任何明显的物理原因。Murch 和 Dyre（1989）、Sato（1989）等人深入地研究了此类问题。

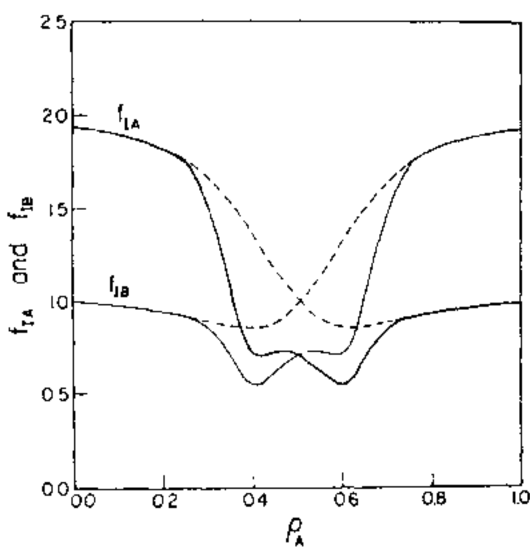


图2-20　f_{IA}和 f_{IB}与浓度 ρ_A 的函数关系。这是在具有20%空位的二元导体中温度为有序无序转变温度的一半时采用路径概率方法计算的一些结果。虚线表示的是长短有序的发展被人为地抑制那种情况［引自 Murch 和 Dyre（1989)］

化学扩散中的相关（二元体系）

在二元体系的化学扩散中，实际感兴趣的通用方程是 Darken 方程。Darken 方程把某

个特定组元的内禀扩散系数与它的示踪原子扩散系数联系在一起。原始的 Darken 方程忽略了相关效应，被写成为

$$D_A^I = D_{A^*}\cdot\left[1+\frac{\partial\ln\gamma_A}{\partial\ln c_A}\right] \tag{2-116}$$

式中，γ_A 是组元 A 的活度系数。然而，可以直接地证明，严格的方程是方程（2-56），借助于相关函数，可以把式（2-56）重新写成（Le Claire，1975；Murch，1982a；Stark，1976）

$$D_A^I = D_A^*\left[1+\frac{\partial\ln\gamma_A}{\partial\ln c_A}\right]\left\{\left(f_{AA}-f_{AB}^{(A)}\frac{c_A}{c_B}\right)/f_A\right\} \tag{2-117}$$

式中的分母 f_A 是适合于该合金的实际成分而不是某些杂质极限的那种相关因子。文献中，常常把由相关效应导出来的那一项｛ ｝称之为空位-风项（vacancy-wind term），并用符号 r_A 来表示。然而，该项的变化实际上不可能显著地偏离1，这是因为原始的 Darken 方程相当好地被遵守。r_A 的表现还不很清楚。化学扩散中的空位通量的方向总是与运动较慢的离子组元的通量方向相同（而与运动较快的离子组元的通量方向相反）。空位-风效应总是倾向于给一个指定的原子提供一种增强的流动概率，该指定原子的流动方向与空位流动的方向相反。当原子 A 的迁移率比 B 小，这个空位-风因子（vacancy-wind factor）r_A 在效果上使 D_A^I 变得更小。相反地，当 A 的迁移率比 B 大，这个空位-风因子 r_A 在效果上使 D_A^I 变得更大。然而这个变化量有多大？下面的论述可以部分地回答这个问题。

虽然对于无规合金中个别的 f_{ij}和相关因子 f_A［式（2-109）、（2-110）］，我们已经给出了 Manning 表示式，但有一点还不是显然易见的，就是这一模型中的 r_A 实际上由下式给出，

·p. 114·

$$r_A = \frac{fD_{B^*} + c_A\ (D_{A^*} - D_{B^*})}{f\ (c_A D_{A^*} + c_B D_{B^*})} \tag{2-118}$$

这里的 f 是在纯晶体（即仅仅由组元 A 或者组元 B 构成的晶体）中进行扩散的示踪原子相关因子。结果是当 $c_A\rightarrow 1$，该模型中的 r_A 出现极大值。在组元 A 的跳跃频率远远大于组元 B 的跳跃频率这种极端情况下，$r_A\rightarrow f^{-1}$。因此，当 $f=0.78146$时（空位在面心立方点阵中扩散，请看表2-1），r_A 只能使化学扩散增强1.28倍。

Manning 表达式［式（2-118）］不仅仅是应用于无规合金，它好象具有更普遍的意义。Murch（1982a）论证了对于一个既能体现短程有序又能体现长程有序的相互作用合金模型，这个表达式确实被用得很好。这表明 Manning 表达式几乎能应用于有杂质的无规合金。这个问题又在把唯象系数与示踪扩散系数联系起来的"Manning 关系"中出现（见第2.2.3.4节）。

实验检验 r_A 的问题已经由 Bocquet 等人（1983）讨论。他们指出，在大多数情况下，r_A 和 r_B 的 Manning 表达式（2-118）使 Kirkendall 位移的一些值以及内禀扩散系数之比 D_A^I/D_B^I 的计算值更好地符合于实验值。然而，不论是 D_A^I 还是 D_B^I 的单独的实验值通常都有稍大于其计算值的倾向。实验得到的 Kirkrndall 位移也具有比计算值大一点的趋势。Carlson（1971）指出，这个讨厌的问题可能是来源于 Manning 表达式中有一个无规合金假设。对于上面提到的相互作用合金模型，Manning 表达式最近的成功似乎证明了无规合

金假设是对的，因此实验值与计算值不一致的问题还需要探索。

2.3.2 能斯特-爱因斯坦关系和 Haven 比

运用能斯特-爱因斯坦关系（Nernst-Einstein equation）可以把直流离子电导率和某种扩散系数联系起来。在扩散问题中，大概没有其它的关系式会比能斯特-爱因斯坦关系式更容易引起误解。让我们来看看推导能斯特-爱因斯坦关系式的标准过程［例如，参考 Batchelor（1976）的论文］，再详细地讨论该关系式的含义。

考虑一个赝单分量体系，该体系所处的情况是这样的，有一个力作用于完全没有相互作用的那些粒子上形成了粒子通量，而此通量完全由扩散通量平衡。根据式（2-2），这种情形也就是

$$\langle v\rangle C=\tilde{D}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{2-119}$$

值得注意的是，这里的扩散系数涉及了某种化学成分梯度，它被更确切地陈述为化学扩散系数，而不是示踪原子扩散系数，也不是自扩散系数。对这个事实缺乏鉴别就会导致各种误解和矛盾。

外力 F_{d} 是某种势产生的，因此

$$F_{\mathrm{d}}=-\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} \tag{2-120}$$

完全没有相互作用的粒子在平衡态下遵循玻尔兹曼分布，例如，

$$C(x)=C_0\exp\{-\phi(x)/kT\} \tag{2-121}$$

•p. 115•

式（2-121）必须是方程（2-119）的定态解。我们于是有

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=-\frac{C}{kT}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}C}=\frac{CF_{\mathrm{d}}}{kT} \tag{2-122}$$

再应用方程（2-119），我们发现

$$\frac{\langle v\rangle}{\tilde{D}}=\frac{F_{\mathrm{d}}}{kT} \tag{2-123}$$

当外力是由电场 E 作用下产生时，我们有

$$F_{\mathrm{d}}=ZeE \tag{2-124}$$

式中，Z 是电荷数（离子价），e 是电子电荷。

迁移率 u 的定义为单位场中的速度，因此有

$$\frac{u}{\tilde{D}}=\frac{Ze}{kT} \tag{2-125}$$

在有关固态扩散的文献中，人们通常把式（2-125）称为能斯特-爱因斯坦关系。由于直流离子电导率通过关系式 $\sigma=CZeu$ 而与迁移率相联系，于是能够把关系式（2-125）重新写成

$$\frac{\sigma}{\tilde{D}}=\frac{CZ^2e^2}{kT} \tag{2-126}$$

更一般的情况是，粒子之间通常都存在多种相互作用，可以证明能斯特-爱因斯坦关系式所具有的一般化形式事实上为（Murch，1982b），

$$\frac{\sigma}{\tilde{D}}=\frac{CZ^2e^2}{kT}\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \mu}\right) \tag{2-127}$$

式中，μ 是这些粒子的化学势，c 是晶格位置分数。

现在让我们通过研究几个特殊的情况来详细地讨论能斯特-爱因斯坦关系。当粒子是完全理想分布的情况时，这意味着这些粒子既不互相接触，甚至于也不是位置堵塞锁定，关系式（2-127）的热力学因子消失，并还原成式（2-126）。在这种特殊情况下，也只有在这种情况下，示踪原子扩散系数 D^* 等于 $\tilde{D}$，因此，

$$\frac{\sigma}{D^*}=\frac{CZ^2e^2}{kT} \tag{2-128}$$

如果粒子分布是理想的，但常遇到仅仅一个粒子占据一个位置这个条件的制约，此时，式（2-127）的热力学因子等于 $(1-c)^{-1}$。然而，对于这种情况，示踪原子扩散系数和 $\tilde{D}$ 的关系由下式给出［例如，参考 Murch（1982c）的论文］：

$$D^*=\tilde{D}\,(1-c)\,f \tag{2-129}$$

这里的 f 是示踪原子相关因子，因此，

$$\frac{\sigma}{D^*}=\frac{CZ^2e^2}{kTf} \tag{2-130}$$

实际上由粒子（电荷载流子）布满点阵的那些离子固体就属于这一类情况，因此式（2-130）适用于这一类固体。类似地，当粒子很稀少时，式（2-130）也同样地适用。

在有关固态扩散的文献中，人们经常看到直接用式（2-126）计算另一个扩散系数，这个扩散系数有时被称为“电荷”扩散系数（“charge” diffusion coefficient），并用符号 D_σ 来表示。因此，人们会遇到如下的关系式：

$$\frac{\sigma}{D_\sigma}=\frac{CZ^2e^2}{kT} \tag{2-131}$$

这个关系式也被称为能斯特-爱因斯坦关系式，式中 D_σ 的量纲是正确的，但它并不对应于任何扩散系数，因为它不能通过固体体系的 Fick 定律来实际测量。前面已经说过，要使恒等式（2-126）有意义，粒子之间必须完全没有相互作用。因此，人们经常看到用下面的表达式来把 D^* 和 D_σ 联系起来：

•p. 116•

$$D^*=fD_\sigma \tag{2-132}$$

D_σ 通常被称为一种自扩散系数，或者称为（无规行走的）电荷载流子的扩散系数。式（2-132）一般地被给出来，好像这是不言而喻的。因此，把式（2-131）和（2-132）结合起来就得到

$$\frac{\sigma}{D^*}=\frac{CZ^2e^2}{kTf} \tag{2-133}$$

也就是说，此式与式（2-130）形式上相同。这种导出式（2-133）的途径很显然是一种由两个错误的关系式而最终得到正确结论的情况。然而，真正的危险在于这样一个事实，就是用这种途径得到式（2-133）使人看不到它的限制性因素，这些限制性因素在推导式（2-130）时则清楚地交代了。

实际上，式（2-133）经常被用来描述不仅粒子之间有相互作用面且还有许多点阵格位被空着的各种情况，例如在快离子导体中的一些情况。在这些情况中，人们必然不能期

望一个有意义的解释。什么是正确的处理方法?我们已经有能斯特-爱因斯坦关系式（2-127）来处理有相互作用粒子的情况。然而，这通常不能应用于实际的材料，因为在离子导体中，局部的电荷中性阻止了通过传导离子本身来建立成分梯度。所能做的事情就是回到式（2-131），纯粹地把它用来作为D_σ的定义，同时承认D_σ不具有Fick定律的意义。于是，式（2-130）就被用来作为把σ改变为一个具有扩散系数量纲的量的方法。很清楚，在这些情况中把这个关系式称为能斯特-爱因斯坦关系式是不合适的。

我们现在可以把Haven比简单地定义为D^*与D_σ的比值：

$$H_R=\frac{D^*}{D_\sigma} \tag{2-134}$$

根据上面所提到的有关D_σ的观点，在此提出H_R有没有物理意义这个问题是恰当的。这个问题可以通过考察有关传导的跳跃模型而得到部分的回答。可以相当一般地证明，对于采取空位机制的跳跃模型，我们有

$$H_R=\frac{f}{f_I}=\frac{f}{f+cg} \tag{2-135}$$

式中，f是物理相关因子或者电导率相关因子，g是某种双粒子相关因子（请看第2.3.1.7节）。对于相互作用粒子的特殊模型有$f_I \leqslant 1$，详细的评述请参考Murch和Dyre（1989）的论文。一个点阵中的电荷载流子有两种极限，即几乎是布满的或者几乎是全空的。在这两种极限下，不仅$f_I \to 1$，而且$H_R=f$。在上述条件下，这一点当然是与式（2-132）相容的。

Haven比可以通过测量σ和D^*而得到，测量时最好用同一个样品。相应地，在有些情况下Haven比的测量值可以单独地给出f，因此扩散机制也就暴露出来了。然而，填隙机制附加了一个微小的复杂性，因为“电荷”虽然移动了两个跳跃距离而示踪原于只移动了一个跳跃距离（图2-6)。这一点在分析时是容易处理的，所以H_R现在一般地被写成［例如，可参阅Murch（1982d）的论文］

$$H_R=\frac{f}{f_I}\left(\frac{r}{r_q}\right)^2 \tag{2-136}$$

·p.117·

式中，r和r_q分别是示踪原子移动的距离和电荷移动的距离。如果注意$f_I=1$的一些情况（点阵几乎是由电荷载流子布满的，或者几乎是全空的），那么对于每一个扩散机制，H_R还是具有一个唯一的值。用H_R的值来判断扩散机制的经典例子是Ag在AgBr中的扩散运动（Friauf，1957）。人们发现H_R的值从低温时的0.5变化到高温时的0.65。人们预计有Frenkel缺陷（参阅第2.4.4节），因此H_R和温度有相互依赖关系。但是，H_R的值与空位和一些直接的间隙跳跃的某种组合不相符。后者将要求H_R的值从0.78变化到1。得到的H_R值比较低，这需要有来自填隙跳跃的贡献。如同所证明的那样，要拟合H_R的行为，共线的填隙跳跃和非共线的填隙跳跃都是需要的。

不太满意的处理是一些快离子导体，在这些快离子导体中缺陷的浓度高，因此在分析H_R时，必须把f_I也考虑进来。有关这些材料的H_R的评述已经由Murch（1982d）提供，对这一问题更深入的论述可以从Murch和Dyre（1989）写的有关离子电导率的相关效应的评论中找到。

2.3.3 扩散的同位素效应

扩散的同位素效应（isotope effect），有时也称为质量效应（mass effect），是相当重要

的，因为实验上获得示踪原子相关因子 f 有两种方法，它是其中之一，另一个实验方法是利用 Haven 比（请参阅第2.3.2节）。由于 f 依赖于扩散机制（见第2.3.1.3节），测量同位素效应原则上能够把扩散中起作用的机制弄清楚。

同位素效应的测量取决于精确地测量两种同位素示踪原子 α 和 β 的扩散系数之间微小的差别（Peterson，1975）。采取下面的方法可以把这种微小的差别与 f 联系起来。在同位素示踪原子扩散和杂质扩散中，同位素示踪原子 α 和 β 的扩散系数可以被写成

$$D_\alpha=A\omega_\alpha f_\alpha \tag{2-137}$$

$$D_\beta=A\omega_\beta f_\beta \tag{2-138}$$

式中的 A 包括各种几何因素，也包括与原子-缺陷交换频率 ω 无关的那些缺陷浓度的影响。

相关因子 f_α 和 f_β 具有杂质相关因子的数学形式，这是因为在真实的实验中，这些示踪原子（即同位素）的跳跃频率与基质原子不同，从这个意义上来说，这些示踪原子在形式上是一些杂质。对于在其他方面纯净而且接近于完整的晶体中的杂质扩散，大部分杂质相关因子的数学形式为，

$$f_\alpha=u/(\omega_\alpha+u) \tag{2-139}$$

$$f_\beta=u/(\omega_\beta+u) \tag{2-140}$$

式中的 u 不仅包含示踪原子的交换频率、还包含其它的一些交换频率。取式（2-137）和（2-138）之比，再利用式（2-137）、（2-139）和（2-140）消去 u 和 f_β（这里以此为例），我们得到

$$(D_\alpha-D_\beta)/D_\beta=f[(\omega_\alpha-\omega_\beta)/\omega_\beta] \tag{2-141}$$

示踪原子相关因子 f 与 f_α 之间和 f 与 f_β 之间所存在的形式上的区别现在可以取消了，因为它们的数值非常相似。这里的示踪原子相关因子 f 涉及一个假定的示踪原子，其跳跃频率与基质相同。当然，实验上的跳跃频率 ω_α 和 ω_β 通常是不可能知道的。因此，它们由一些已知量来表示，例如用那些示踪原子的质量来表示。

应用经典统计力学来描述跳跃过程的动力学所得出的结果是

$$(\omega_\alpha-\omega_\beta)\ /\omega_\beta=\Delta K\left[\left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right)^{1/2}-1\right] \tag{2-142}$$

•p.118•

式中，m_α 和 m_β 分别是同位素示踪原子 α 和 β 的质量，ΔK 是总动能的分数，它与一个跳跃鞍点上沿跳跃方向的整体运动相联系，实际上属于那个正在扩散的原子。麻烦的是，把跳跃频率转换为质量又引入了 ΔK 这个新量，要得到有关 ΔK 的详细信息也是很困难的。如果点阵的其余部分没有受到跳跃的影响，那么 $\Delta K=1$，这是 ΔK 的上限。更常见的情况是，正在扩散的原子与点阵的其余部分之间总是有一定的耦合，因此 $\Delta K<1$。

我们从式（2-141）和（2-142）发现

$$f\Delta K=\frac{(D_\alpha-D_\beta)\ /D_\beta}{[\ (m_\beta/m_\alpha)^{1/2}-1]} \tag{2-143}$$

式（2-143）涉及到仅为单原子跳跃的过程。更一般的情况是 n 个原子同时跳跃，例如，在填隙机制中 $n=2$。n 个原子同时跳跃这种一般情况由下式表示：

$$f\Delta K=[(D_\alpha-D_\beta)/D_\beta]/[(m_\beta+(n-1)m_0)/(m_\alpha+(n-1)m_0)]^{1/2}-1 \tag{2-144}$$

式中，m_0是那些非示踪原子的平均质量。通常把式（2-143），（2-144）中的 $f\Delta K$ 称作"同位素效应" E（n）。因为 $f\leqslant 1$，$\Delta K\leqslant 1$，所以也有 E（n）$\leqslant 1$。因此，测量同位素效应虽然不可能唯一地确定扩散机制，但是它在说明哪些机制不合适（通过那些机制的 f 和 n 值）这方面具有重要的价值。

有一些扩散机制，其恰当的相关因子并不具有象式（2-137）那样简单的形式，例如具有几个跳跃频率的扩散机制。不过，对于这些情况，总是可以得到与式（2-143）、（2-144）等价的一些表达式，其详情请参阅 Le Claire（1970）的评述。

在上面的讨论中，可能已经有了一种暗示，这就是所叙述的理论仅适用于示踪原子在"简单"材料中的扩散，例如，在纯金属中的扩散，以及在碱金属卤化物中的扩散。毫无疑问，这个理论在最初的发展的过程中考虑了这些情况，但是这个理论也能用于其它更复杂的情况，不过在使用时需要小心谨慎。最早遇到的此类情况之一是把理论用于杂质扩散。在这种情形中，示踪原子 α 和 β 涉及的是一种杂质原子（其化学性质不同于基质原子）的两种同位素。当对杂质扩散机制没有任何疑问，而且通常是此领域熟练的研究人员，测量自扩散的同位素效应就得到 ΔK。如果杂质是替代型的，而且假定 ΔK 与自扩散的 ΔK 相同，那么对于杂质的同位素测量能够给出杂质扩散的相关因子。因为杂质相关因子是一些局部跳跃频率的一个函数，例如面心立方点阵中的五频率杂质模型（见图2-11），所以通过对 f 的了解，并与同一类跳跃频率的其它知识相结合，就能够得到有关它们的各种跳跃频率比的一些了解[例如，参考 Rothman 和 Peterson（1967），Bocquet（1972），Chen 和 Peterson（1972，1973）的工作]。

对于空位在无规合金模型中的扩散，Manning 理论也隐含了示踪原子相关因子的"杂质形式"（"impurity form" of the traer correlation factor）（见第2. 3. 1. 5节）。有些浓合金在热力学上可以用无规合金模型来很合理地描述，因此，在这些浓合金中测量同位素效应所得到的一些结果也可以沿袭惯例来进行解释。类似地，已经由 Monte Carlo 计算机模拟结果证明，对于空位在某种点阵中的扩散（该点阵含有无规分布的空位，空位浓度实际上高达50%），f 的杂质形式也是正确的（Murch，1984b）。

·p. 119·

当有序度在各个组元中间增加，即使对子空位扩散，也愈来愈不遵循适合于 f 的杂质形式。例如，对于理想配比并且是有序的 AB 二元合金，在有序-无序转变温度之下时，被强制于遵循杂质形式的相关因子就与实际的相关因子 f 存在偏离（Zhang 等，1989b）（见图2-21）。非常类似的情况也出现在有序排列的原子通过空位机制在严重缺损的点阵里扩散这一实例中，严重缺损的点阵是指像低温下经常碰见的快离子导体这样一类的点阵（Zhang 等，1990）。这些发现暗示着，在有序材料中测量到的同位素效应并不具有通常的示踪原子相关因子，而是一些仅仅由杂质形式即式（2-137）确定的另一类相关因子。这并不意味着在有序化的材料中，同位素效应的种种测量在本质上没有意义，而纯粹是这些测量不能沿用现有的理论线索来得到合适的解释。

要实际测量扩散中的同位素效应，必须对（$D_\alpha - D_\beta$）/D_β 进行非常精确的测量。（D_α $-D_\beta$）/D_β 这个量的大小通常在0. 0到0. 05之间。由于 D 的测量具有一些不确定性，要在不同的实验中测量 D_α 和 D_β 是困难的。通常把同位素 α 和 β 共沉积在一个非常薄的薄层内，并允许它们同时向一块厚样品扩散。该实验的几何条件允许把式（2-8）应用于每一种

同位素。经过适当的推导，很快就会得到

$$\ln\left(\frac{C_\alpha}{C_\beta}\right)=\text{const}-\ln C_\alpha[(D_\alpha-D_\beta)/D_\beta] \tag{2-145}$$

这意味着，绘出 $\ln(C_\alpha/C_\beta)$ 和 $\ln C_\alpha$ 的关系图，实际上就能够非常准确地得到 $(D_\alpha-D_\beta)/D_\beta$，从而避免了因扩散退火的时间和扩散退火的温度引起的一些误差，也避免了测量剖面浓度的一些误差。运用半衰期、能谱以及不同类型的辐照能通常可以把这些同位素区分出来。在该领域中如何进行细致实验的具体情况，可以在 Rothmann (1984) 对研究扩散的各种实验技术作全面评述的论文中找到。扩散的同位素效应已经由 Peterson (1975) 作了详细的总结，也可以参阅 Le Claire (1970) 的论文。

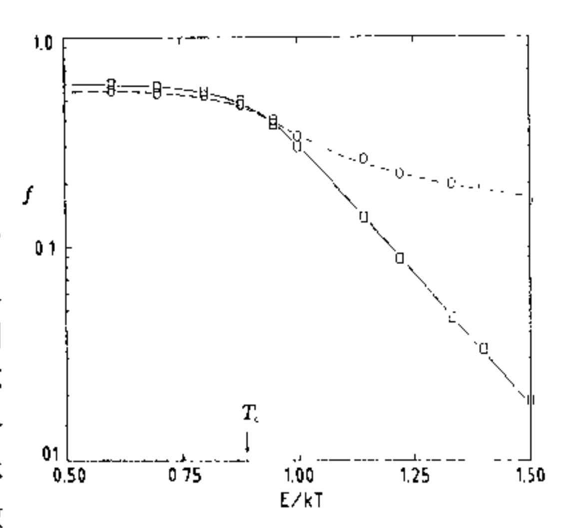


图2-21　在简单立方点阵中，用 Monte Carlo 方法得到的示踪原子相关因子 Arrhenius 图。□代表实际的示踪原子相关因子，0代表强制于遵循杂质形式的示踪原子相关因子 [引自 Zhang 等 (1989b)]

2.3.4　跳跃频率

在第2.3.1.2节，我们论述了一种示踪原子的扩散系数大体上是两部分的乘积，一部分是含有跳跃频率的非相关部分，另一部分是含有相关因子的相关部分，请看式 (2-75)。虽然在一些场合，例如合金中，相关因子的某种温度依赖性不能被忽略，扩散系数的 Arrhenius 型温度依赖性主要由跳跃频率而引起（参阅第2.3.1.4节—第2.3.1.6节）。我们在这一节将研究原子跳跃频率的组成。

•p. 120•

首先，要使一个原子从一个晶格位跳跃到另一个晶格位，必须存在为跳跃提供方便而需要的缺陷。对于间隙扩散机制，除了间隙浓度高的情形，基本上总有某个空位（实际上是一个空着的间隙）是符合上述要求的。然而，对于其它各种机制，在某个缺陷到来之前，这个原子必须等待。一个缺陷例如一个空位运动到一个指定原子的一个特定近邻位置的概率就是用分数表示的空位浓度 c_v。但是，在有些场合，例如呈现有序的种种合金、或者具有相对高的各种缺陷浓度并且因为缺陷浓度高而排列整齐的各种快离子导体，能满足原子跳跃要求的各种空位的利用率因子可能会偏离 c_v 而增加或者减少，c_v 为各种空位无规混合时的数值。这一点将在第2.4.2节和第2.4.3节进一步论述。

因此一个指定的原子与一个空位相邻的概率是 gc_v，这里的 g 是配位数。跳跃频率 Γ 能够被分解为

$$\Gamma=gc_v\omega \tag{2-146}$$

式中，ω 通常被称为"交换"频率，它表示一个原子和一个近邻空着的晶格位之间的交换，它不同于实际的跳跃频率 Γ。当缺陷浓度低时，把 ω 称为缺陷跳跃频率也是允许的，这是由于缺陷没有必要等待一个原子。

举例说，在各种面心立方晶体中，跳跃距离 r 由 $a/\sqrt{2}$ 来表示，a 是点阵参数，g=

12，根据式（2-75），示踪原子扩散系数现在可以被写成

$$D^{*}=12c_v\omega\ (a^2/2)\ f/6=c_v\omega a^2 f \tag{2-147}$$

同样的表达式对于体心立方晶体也是正确的。其它的例子已经由 Le Claire (1975) 给出来了。

在大多数固体例如各种金属、合金以及离子晶体中，人们认为 c_v 具有一种"内禀"的 Arrheniu 温度依赖性。空位形成焓包括在对示踪原子扩散过程测量而得到的激活焓之中［见式（2-150）］。有些固体，特别是一些离子晶体，除了不可避免地依赖于温度的内禀浓度之外，空位浓度也可以由掺杂或者改变非理想的配比度来操纵。在上述情况中，这类空位浓度有时也被说成是"非内禀"空位浓度（"extrinsic" vacancy concentration），它对总的空位浓度的贡献能够很容易地淹没掉内禀空位的贡献。非内禀空位浓度与温度无关。然而，就理想配比的某种变化来说，c_v 的温度无关性需要调节外部分压（参阅第2.4.4节）。

2.3.4.1　交换频率

当一个原子从其点阵中获得的热能足以使它越过由它自己所处的晶格位到近邻晶格位之间的能量势垒时，伴随着缺陷即刻可以得到，该原子就能够跳跃。原子具有这种热能的概率由玻尔兹曼概率 $\exp(-G_m/kT)$ 给出，这里的 G_m（一种吉布斯自由能）是能量势垒高度，k 是玻尔兹曼常量，而 T 是绝对温度。试探频率也就是位于自己位置上的原子每秒钟沿着近邻晶格位的方向运动的次数，等于平均振动频率 $\bar{\nu}$。因此，"跳跃频度"（"jump rate"）即每秒跳跃的次数（ω）由下式表示，

$$\omega=\bar{\nu}\exp\{-G^m/kT\} \tag{2-148}$$

·p. 121·

因为 G_m 是一种吉布斯自由能，交换频率于是可以分解成

$$\omega=\bar{\nu}\exp\{S^m/k\}\cdot\exp\{-H^m/kT\} \tag{2-149}$$

式中，S^m 是徙动熵，H^m 是徙动焓。徙动焓有时也被不严格地称为"激活"焓，但是，正如我们将会在下面看到，把 H^m 称为激活焓有可能会导致一些误解。

在第2.3.4.2节，我们将说明在大多数情况下缺陷浓度与温度的依赖关系具有 Arrhenius 类型［式（2-160）］。在这些情况下，原子跳跃频率 Γ 是 ω、缺陷浓度和配位数的乘积，所以把式（2-146）再写成

$$\Gamma=g\bar{\nu}\exp\{(S^m+S_v^f)/k\}\cdot\exp\{-(H^m+H_v^f)/kT\} \tag{2-150}$$

把 H^m 与 H^f 之和称为激活焓更准确。我们再次强调，对于一些固体，在扩散实验中测量到的激活焓可能包括其它各种贡献，例如来源于种种相关效应或者缺陷利用率因子的一些贡献。

虽然我们用统计力学的术语来表达上面关于 ω 的论证是直接明了的，这种处理仍然不适当，因为我们在跳跃过程中忽略了点阵其余部分的参与特别是近邻原子的参与。Vineyard (1957) 已经提供了一种更满意的处理。这种处理把 $\bar{\nu}$ 建立在更坚固的基础之上，并给徙动熵 S^m 赋予物理意义。

Vineyard (1957) 采用了一种普通经典统计力学方法来考虑由 N 个原子和一个空位组成的系统的相空间。这个相空间中的每一点代表这个系统的一种原子组态。所有可能的组态都由相空间表示。我们关心的是这个相空间中两个相邻的能量极小值。这两个能量极

小值的中心位于P、Q两点。点P表示与一个空位邻近的一个原子的相空间点；所有的原子都处于它们各自的平衡位置。点Q是这对原子-空位交换以后所对应的相空间点。在相空间点P和Q之间存在一个势能能垒。一个原子若要跳跃成功，这个原子必须要能越过最低点的势能能垒，一种鞍点。

Vineyard（1957）利用"简谐近似"能够计算跳跃频度，即单位时间内穿越的次数。这种计算需要在P点以及鞍点运用Taylor级数把势能展开到二次项，由此而得到

$$\omega=\left(\frac{\prod_{i=1}^{N}\nu_i}{\prod_{i=1}^{N}\nu_i'}\right)\exp\{-U/kT\} \tag{2-151}$$

式中，ν_i是在P点处系统振动的一些简正频率，ν_i'是在鞍点处系统振动的一些简正频率，U是在鞍点和平衡组态点P这两点之间的势能差。

借助于下式就可以把式（2-151）整理成式（2-149）的形式，

$$\frac{\prod_{i=1}^{N}\nu_i}{\prod_{i=1}^{N-1}\nu_i'}=\bar{\nu}\exp\{S^{m}/kT\} \tag{2-152}$$

上式中，徙动熵可以被认为等同于下式

$$S^{m}=k\sum_{i=2}^{3N}\ln(\nu_i^0/\nu_i') \tag{2-153}$$

·p. 122·

而

$$\bar{\nu}=\frac{\prod_{i=1}^{3N}\nu_i}{\prod_{i=2}^{3N}\nu_i^0} \tag{2-154}$$

式中，ν_i^0是第i个简正模的频率，此时系统被约束在垂直于点P与鞍点连线方向上运动。

有关跳跃过程的详细动力学，已经有大量的更深入的讨论，最出色的工作要数Jacucci，Flynn及其合作者所做的工作［请参阅由Jacucci（1984）以及Pontikis（1990）的综述］。

对于一般的目的，把注意力集中于式（2-149），并注意到德拜频率是平均振动频率$\bar{\nu}$的一种恰当表示，这通常就足够了。

2.3.4.2 空位浓度

与一个空位的形成能相联系的Helmholtz自由能的变化F_v^f可以表示为

$$F_v^f=E_v^f-TS_v^f \tag{2-155}$$

式中，E_v^f和S_v^f分别是空位的形成能和形成熵。空位形成过程本身可以想象为一个原子从材料的内部移动到表面。熵的构成有两部分贡献：一部分是振动部分或者热运动部分S_{vib}^f，它由在这个空位附近的原子和远离这个空位的原子具有不同的振动频率这个事实而产生；另一部分是组态部分S_{config}^f，通常认为这是一种理想混合熵，至少对于纯金属是这样，而在合金中的情况就相当复杂了。纯金属的组态熵部分很容易由普通的经典统计力学得到，例如，可以参阅Peterson（1978）的论文。把n个空位和N个原子放置在设想的$N+$

n 个互相不可区分的等同位置上，有 Ω 种不同的放法，Ω 的数目为

$$\Omega=\frac{(N+n)!}{N!n!} \tag{2-156}$$

组态熵（the configurational entropy）由下式表示：

$$S_{config}^{f}=k\ln\Omega=k\ln\left[\frac{(N+n)!}{N!n!}\right] \tag{2-157}$$

对于很大的 N，可以运用 Stirling 近似，$\ln N!=N\ln N-N$，这样上式就成为

$$S_{config}^{f}=-k\left(N\ln\left[\frac{N}{N+n}\right]+n\ln\left[\frac{n}{N+n}\right]\right) \tag{2-158}$$

当产生了 n 个空位时，自由能的总变化为

$$nF_{v}^{f}=nE_{v}^{f}-T(nS_{config}^{f}) \tag{2-159}$$

把式（2-158）代入上式，并求导数，使 $\partial F/\partial n=0$，就能得到平衡态下空位的数目，其结果是

$$\frac{n}{N+n}=c_{v}=\exp\{S_{vib}^{f}/k\}\cdot\exp\{-E_{v}^{f}/kT\} \tag{2-160}$$

这里，c_v 是空位的位置分数。请注意，空位组态项已经从上式消失。我们可以认为振动部分 S_{vib}^{f}很小，因此式（1-160）中的第一项通常可以被忽略，这样，

$$c_{v}=\exp\{-E_{v}^{f}/kT\} \tag{2-161}$$

对于低压状态，我们还能够假设空位的形成能 E_v^f 可以近似地用空位的形成焓 H_v^f 来表示，但这样的假设常常会不妥当。

双空位也被采用类似的方法进行处理，例如，请参阅 Peterson（1978）的论文。离子晶体中的 Frenkel 缺陷和 Schottky 缺陷（见第2.4.4节）也能沿着类似的思路进行分析（Kofstad，1972）。然而，各种合金则存在一个特殊的问题，因为合金的种种参考态包括把一个原子象征性地放置在其上的典型表面位置的那些参考态具有不确定性，有关这些可以参阅，例如，Lim 等（1990）的论文。

·p. 123·

人们对缺陷形成能所进行的种种计算经常采用点阵弛豫技术并借助于象 DEVIL 和 CASCADE 这些计算机软件包，点阵动力学方法和 Monte Carlo 方法[例如，请参阅 Jacucci（1984）的论文]。在由 Catlow 和 Mackrodt（1982）所编辑的那本书中介绍了上述软件包的应用技术。

各种金属中的空位浓度常规上采用淬火处理、膨胀仪以及正电子湮没等技术进行测量。这些测量技术的介绍已经由 Borg 和 Dinenes（1988）提供，详细的综述也可以找得到（Siegel，1978）。

2.4 材料中的扩散

有一个时期，对于每一种类型的固体的扩散行为，人们大概都已经进行过研究。在这一章的篇幅里，即使仅覆盖有关扩散的主要发现也是不可能的。在这一节，我们打算介绍性地论述金属、合金以及氧化物中的扩散。氧化物是作为离子晶体的一个例子。我们在这里的侧重点是描述这些材料中的扩散所常用的理论框架，而不是数据资料汇编，也不是

综述。各种金属和合金的扩散数据汇编可以在 Smithells 金属参考书（Smithells Metals Reference Book（Brandes，1983））中找得到，也可以到 Landolt-Bornstein 丛书中最新的博览汇编（Mehrer，1990）中查找。Askill（1970）已经收集了1970年以前有关金属和氧化物的早期示踪原子扩散数据，Freer（1980）也已经收集了1980年以前有关氧化物的示踪原子扩散数据。《Defect and Diffusion Forum》杂志，即以前的《Diffusion and Defect Data》杂志，定期地发表与扩散有关的所有论文的摘要，并定期地提供广泛的索引。

2.4.1 金属中的扩散

2.4.1.1 自扩散

在第2.3.4节，我们已经看到，示踪原子扩散系数在各种固体中通常具有 Arrhenius 形式。这通常被经验性地写成

$$D=D^0\exp\{-Q/RT\} \tag{2-162}$$

式中，D^0被称为指数前因子，有时也称为"频率因子"，Q 是扩散激活能，R 是理想气体常量，而 T 是绝对温度。在大部分纯金属中，自扩散由指数前因子 D^0来表征，D^0的大小在10^{-3}～$5\times10^{-6}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$这个范围。$D^0$的这个范围所对应的激活熵都是正的，而且其大小具有与玻尔兹曼常量 k 相同的数量级。激活能 Q 可以相当好地用 $Q=34T_{\mathrm{M.Pt.}}$ 给出，其误差在±10%左右，$T_{\mathrm{M.Pt.}}$是该金属的熔点。上面的这些数值导致自扩散系数在熔点时的值大约为$10^{-12}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$。

人们在大量的面心立方金属中精心地进行了膨胀系数和淬火处理实验，这些实验表明，空位作为缺陷对面心立方金属中的"正常"扩散起作用。对于空位扩散，适合于立方点阵的示踪原子扩散系数可以写作

$$D^*=gc_v\omega r^2 f/6 \tag{2-163}$$

式中，g 是配位数，c_v 是空位浓度，ω 是空位原子交换频率，r 是跳跃距离，f 是示踪原子相关因子。把 c_v 分解成含熵的部分和含焓的部分，由式（2-160）给出，ω 的分解由式（2-149）给出。示踪原子相关因子已经在第2.3.1.3节中论述。

•p. 124•

对于金属银（Rothman 等，1970；Lam 等，1973），人们已经在很宽的温度范围内进行了扩散测量，在绘出的 Arrhenius 图上有轻微的弯曲。这种 Arrhenius 图的弯曲已经被归结为双空位对扩散的贡献［可参阅 Peterson（1978）的论文］，或者是空位双重跳跃对扩散的贡献（Jacucci，1984）。然而，因为空位双重跳跃的激活能高，空位双重跳跃对扩散的贡献实际上仅仅是对非常接近于熔点温度时 Arrhenius 图的弯曲所作的一种可能的解释，这种贡献不能在一个较宽的温度范围内存在。

人们还不太熟悉体心立方金属中的自扩散，有些方面还仍然存在一些争论。大多数体心立方金属处于熔点温度时的扩散系数大约为$10^{-11}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，这比大多数面心立方金属中的扩散系数大一个数量级。同样地，Arrhenius 图的弯曲还稍微明显一点，双空位对扩散的贡献肯定是可信的（Mundy 等，1971）。大量的体心立方金属，例如，β-Zr，β-Hf，β-Ti，γ-U，ε-Pu 等，被证实没有正常的扩散行为，在这个意义上把这些金属的扩散行为说成是反常的。这些金属在熔点时的扩散系数大概是$10^{-10}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，与"正常"态金属相比，它们

的 Q 和 D_0的数值也表现为反常的小（Peterson，1978；Boquet 等，1983）。人们曾经对这种反常行为提出了各种解释，这些解释的大部分最后都受到怀疑。下面的解释是当前最受重视的一种解释。因为所有这些反常金属在获得体心立方点阵之前都具有一个相变，所以人们认为这些反常与这个相变有关，ω 相是一种压力稳定相，即将相变之前出现的 ω 相的碎片或者是 ω 相的胚芽会引起这些反常。当一个徙动着的原子位于鞍点时，该 ω 相在结构上联系着体心立方点阵，该相提供一些易于跳跃的位置而使扩散增强（Sanchez 和 de Fontaine，1975）。

2.4.1.2　杂质扩散

对于无限稀的杂质 A 在 B 组成的基体中扩散，当空位机制起作用时，合适的扩散系数为（对于一些立方点阵）

$$D_A = g p_{AV} \omega_A r^2 f_A / 6 = D_A^0 \exp\ (-Q_A/RT) \quad (2\text{-}164)$$

式中，g 是配位数，p_{AV}是有助于杂质扩散的空位利用率因子（vacancy availability），ω_A 是杂质-空位交换频率，r 是跳跃距离，f_A 是杂质相关因子（详见第2.3.1.4节）。另一方面，如同金属中的自扩散那样，在大多数情况下，人们可以从 Arrhenius 图上辨认出“正常”行为，D_A^0 和 Q_A 的数值与自扩散的数值并没有太大的差别。Le Clarie（1975，1978）指出，这些相关的数值主要地由 $\Delta Q = Q_A - Q_B$ 来决定，Q_B 是基质的自扩散激活能。当 $D_A > D_B$ 时，杂质是一种快扩散原子，而且 ΔQ 是负的。通常发现，与此相关的一种情况是杂质原子的化学价数大于基质原子的化学价数。当 $D_A < D_B$ 时，相反的结论也成立。

杂质扩散与基质扩散二者之间的相似性表明，杂质扩散与基质扩散都是空位机制。对于空位扩散机制，容易证明［例如可参考 Le Claire（1978）］

$$\Delta Q = \ (H_A^m - H_B^m)\ + E_B - Q' \quad (2\text{-}165)$$

在上式中，H_A^m 和 H_B^m 分别是杂质原子的徙动激活焓和基质原子的徙动激活焓，E_B 是空位-杂质的结合焓，Q'是由 f_A 的温度依赖性（见式（2-89））引起的激活焓。这通常是一种微小的贡献。

·p.125·

在杂质扩散中，存在一些“反常”的杂质扩散原子（“anomalous” impurity diffuser），其扩散系数比基质原子的扩散系数要大得多。贵金属原子在 Pb 中的扩散就是大家熟悉的例子。就像已经连同替代空位型扩散机制（substitutional-vacancy diffusion mechanism）一起讨论的那样，这些杂质可能有一部分是以间隙式的杂质存在，也有一部分是以替代式的杂质存在（见第2.3.1.1节）。有关杂质扩散各方面问题的全面讨论，我们参阅了 Le Claire（1978）的论文。

2.4.2　稀合金中的扩散

2.4.2.1　替代式合金中的扩散

某些合金所含的溶质浓度低于1%－2%，就认为这些合金被充分地稀释了，以致于在这些稀合金中溶质原子的扩散可以看成是以一些孤立的原子进行扩散，也可以看成是以一些孤立的原子群例如原子配对的方式进行扩散。对于大多数二元稀合金，人们已经把

溶质原子扩散系数 D_2 作为溶质原子浓度的某种函数进行测量，溶质原子扩散系数 D_2 被作为某种示踪原子扩散系数来测量，我们用下标2表示溶质，用下标0表示溶剂。通常把溶质扩散系数经验性地写成

$$D_2(c_2)=D_2(0)(1+B_1c_2+B_2c_2^2\cdots) \tag{2-166}$$

式中，$D_2(0)$ 是当 $c_2\to0$ 时的溶质扩散系数，c_2 是溶质的原子分数，B_1，B_2，…等被称为溶质增强因子（solute enhancement factor），在无限稀的极限下，取决于实验的前后情况，$D_2(0)$ 也被称为杂质扩散系数。

类似地，溶剂扩散系数 D_0 也被当作示踪原子扩散系数来测量，可以表示为

$$D_0(c_2)=D_0(0)(1+b_1c_2+b_2c_2^2\cdots) \tag{2-167}$$

式中，b_1，b_2，…被称为溶剂增强因子（solvent enhancement factor）。

人们感兴趣的是溶质增强因子和溶剂增强因子。自然地，人们还感兴趣于：a）溶质扩散系数和溶剂扩散系数的数值构成，以及 b）它们各自的扩散激活能的数值构成。

在式（2-166）[①]中，$D_2(0)$ 起因于一些孤立的溶质原子，而含有 B_1 的项则起因于一些配对的溶质原子，配对的两个溶质原子彼此非常接近以致于它们的跳跃频率与溶质-空位交换频率 ω_2 不同。B_2 项由结合在一起的三个溶质原子对而引起。

对于面心立方点阵，人们已经通过把五-频率杂质模型（见第2.3.1.4节）扩展到包括三个新频率来计算溶质增强因子 B_1。这三个新频率分别表示下述三种情况下的一些溶质原子跳跃：产生一个新的溶质原子对也就是使两个溶质原子联系在一起的溶质原子跳跃（ω_{23}），把一对溶质原子分离开来的溶质原子跳跃（ω_{24}），使存在的一对原子重新取向的溶质原子跳跃（ω_{21}）。如果溶质原子之间有相互作用，一对一对的溶质原子就不是无规地出现。如果溶质原子之间的相互作用能 E_{22} 被确定，就可以直接地证明下式：

$$\omega_{24}\exp\{-E_{22}/kT\}=\omega_{23}\exp\{-E_{2B}/kT\}$$

式中的 E_{2B} 是杂质-空位之间的结合能。如果假定杂质相关因子与溶质浓度无关（Stark，1972，1974），那么 B_1 由下式决定（Bocquet，1972；Le Claire，1978）[②]：

$$B_1=-[6-12\exp\{-E_{22}/kT\}]+\exp\{-E_{2B}/kT\}\cdot\left[4\frac{\omega_{21}}{\omega_2}\exp\{-E_{22}/kT\}+14\frac{\omega_{23}}{\omega_2}\right] \tag{2-168}$$

如果假设 $E_{22}=0$ 以及 $\omega_{21}=\omega_{23}=\omega_2$，那么 B_1 就被简化成

$$B_1=18[\exp\{-E_{2B}/kT\}-1]$$

对于 B_2，还没有沿着类似的途径去计算。

·p.126·

溶剂中跳跃频率的数目接近于溶质，注意到这一点也能计算溶剂增强因子 b_1。举例来说，在适合于面心立方点阵的五频率杂质模型中，你需要数一数与 ω_0 不同的那些溶剂跳跃频率的数目，溶剂的交换频率明显地不同于溶质的交换频率。在面心立方点阵中，得到的 b_1 为（Howard 和 Manning，1967）

$$b_1=-18+\frac{\omega_4}{\omega_0}\left[4\frac{\chi_1}{f}\frac{\omega_1}{\omega_3}+14\frac{\chi_2}{f}\right] \tag{2-169}$$

---

① 原文为式（2-167），但根据上下文这里应为（2-166）。——译者注

② 在原文中，式（2—168）右边的第二个指数前和最后一项前为“—”，但根据下文应为“＋”。——译者注

式中，χ_1和χ_2被称为偏相关因子（partial correlation factor），它们是频率比ω_2/ω_1、ω_1/ω_3、ω_4/ω_0的函数，f是纯点阵中的相关因子。

式（2-169）可以重新表示成

$$b_1=-18+\left[4\frac{\chi_1}{f}\frac{\omega_1}{\omega_0}+14\frac{\chi_2}{f}\frac{\omega_3}{\omega_c}\right]\cdot\exp\{-E_{2B}/kT\} \tag{2-170}$$

从而显示出在一个溶质附近，借助于溶质空位结合能E_{2B}，来改变空位浓度的效应。

类似的一些关系适合于体心立方点阵。对于第2.3.1.4节中所描述的杂质模型（模型Ⅰ），b_1由下式给出（Jones 和 Le Claire，1972）

$$b_1=-20+14\frac{u_1}{f}+6\frac{\omega_3}{\omega_0}\frac{\nu_1}{f}\exp\{-E_{2B}/kT\} \tag{2-171}$$

而对于模型Ⅱ（见第2.3.1.4节），b_1由下式给出

$$b_1=-20+6\frac{u_2}{f}+14\frac{\omega_3}{\omega_0}\frac{\nu_2}{f}\exp\{-E_{2B}/kT\} \tag{2-172}$$

式中，u_1，ν_1（ω_2/ω_3'，ω_3/ω_3'）以及u_2，ν_2（ω_2/ω_3，ω_4/ω_0）被称为平均偏相关因子，它们是那些指定频率的函数。

b_1可以用溶质扩散系数与溶剂扩散系数之比来表示。这样做有助于讨论这些增强因子所取的数值。对于面心立方点阵，b_1由下式表示（Le Claire，1978）：

$$b_1=-18+\frac{4f}{1-f_2}\frac{D_2}{D_0}\left[\frac{4\chi_1(\omega_1/\omega_3)+14\chi_2}{f(4\omega_1/\omega_3)+14F}\right] \tag{2-173}$$

式中，F的意义已经在第2.3.1.4节给出来了，见式（2-79），而f是纯点阵中的示踪原子相关因子。方括号中的那一项近似等于1，而杂质相关因子f_2大概是0.5。与溶剂扩散系数相比，溶质扩散系数越大，那么b_1大于0的可能性就越大。另一方面，对于一些慢溶质扩散原子（slow solute diffusers），b_1有可能是负的，但是b_1不会小于－18。取自 Le Claire（1978）论文的一些实例由表2-2给出。

表2-2　一些溶质增强因子和溶剂增强因子的值［取自 Le Clair（1978）］

合金体系（溶剂-溶质）	点阵	D_2/D_0	b_1	B_1	T(℃)
Ag-Pd	f.c.c.	0.04	−8.2	−7.5	730
Ag-Au	f.c.c.	3.7	7.0	5.5	730
Ag-Cd	f.c.c.	5.3	13.0	8.5	730
Ag-In	f.c.c.	8.4	37	30	730
Ag-Tl	f.c.c.	0.26	−1.2	−0.56	730
β-Ti-V	b.c.c.	1.26	−4.3	−2.5	1400
V-Ti	b.c.c.	1.66	16	27	1400
α-Fe-Si	b.c.c.	1.64	20.4	12.4	1427

溶剂增强因子b_2是根据在一些溶质原子对的周围溶质跳跃频率的变化而导出。对于面心立方点阵，Bocquet（1972）已经给出了b_2的表示式。

正如 Le Claire（1978）所注意到的那样，b_1和B_1的表示式在形式上是相似的。如果在一个表达式中频率之比与另一个表达式中的频率之比差别不是很大，这很有可能在溶质

原子所引起的扰动是比较微弱的情况中出现，那么，除了在 B_1的表示式中有 exp（$-E_{22}/kT$）这一项外，b_1和 B_1倾向于具有相同的符号，而且它们的数值也比较接近。这些论述可以由表2-2中的数据得到证实。

·p. 127·

溶质扩散系数和溶剂扩散系数的相对大小，在很大程度上由溶质扩散与溶剂扩散这两种扩散的激活能之差来决定，而不是由这两种扩散的指数前因子之差来决定。溶质扩散激活能和溶剂扩散激活能分别用 Q_2和 Q_0表示，两者之差为 $\Delta Q=Q_2-Q_0$，它通常紧密地与溶质原子的化学价 Z_2和溶剂原子的化学价 Z_0之差相联系。当 $\Delta Q<0$即快速溶质扩散时，$Z_2>Z_0$。相反，如果 $\Delta Q>0$，那么 $Z_2<Z_0$。Le Claire（1978）在他的一篇详细综合性评论中深入地讨论了这些问题。

有一种近似处理作为在上述模型和第2.4.3节的高浓度合金模型之间的一种过渡，这就是由 Dorn 和 Mitchell（1966）首先提出的综合模型，这个综合模型又由 Faupel 和 Hehenkamp（1986，1987）加以发展完善。如果若干杂质（B）具有一个过量的正电荷，那么由一个空位和 i 个杂质原子就很可能形成几个不同组态的空位-杂质团（vacancy-impurity complex）。假定结合能（用$-G_{Bi}$表示）与那些杂质原子的组态无关，Dorn 和 Mitchell（1966）写出了空位在第 i 个空位-杂质团的摩尔分数 c_{vi}

$$c_{vi}=c_v(0)\binom{g}{0}c_0^{g-i}c_2^i\exp\{G_{Bi}/kT\} \tag{2-174}$$

式中，$c_v(0)$是在纯金属（A）中空位的摩尔分数，c_0和 c_2分别是溶剂（A）和溶质（B）的摩尔分数，而 g 是配位数。Bereces 和 Kovacs（1983）把这些空位-杂质团的各种可能组态考虑进来，对式（2-174）进行了修正。

在这个空位-杂质团模型的框架基础上，Faupel 和 Hehenkamp（1986，1987）引入了 $\langle\omega_{eff}^A\rangle_i$ 和 $\langle\omega_{eff}^B\rangle_i$，$\langle\omega_{eff}^A\rangle_i$ 表示第 i 个空位-杂质团中每个溶剂原子（A）的平均有效跳跃频率，$\langle\omega_{eff}^B\rangle_i$ 表示第 i 个空位-杂质团中每个溶质原子（B）的平均有效跳跃频率，$\langle\omega_{eff}^B\rangle_i$ 还特别地包括了各种相关效应，这些相关效应对于溶质总是重要的。现在可以把归一化的溶剂扩散系数写成为

$$\frac{D_0(c_2)}{D_0(0)}=c_0^{g-1}-\sum_{i=1}^{g-1}\frac{\langle\omega_{eff}^A\rangle_i}{f_0\omega_0}\binom{g-1}{i}c_0^{g-1-i}c_2^i\cdot\exp\{G_{Bi}/kT\} \tag{2-175}$$

类似地，可以把归一化的溶质扩散系数写成为

$$\frac{D_2(c_2)}{D_2(0)}=c_0^{g-1}-\sum_{i=2}^{g}\frac{i}{g}\frac{\langle\omega_{eff}^B\rangle_i}{f_2\omega_2}\binom{g}{i}c_0^{g-i}c_2^{i-1}\cdot\exp\{(G_{Bi}-G_{B1})/kT\} \tag{2-176}$$

·p. 128·

对于归一化的溶质扩散系数和归一化的溶剂扩散系数，这些表达式能用 c_2来展开，把展开式与式（2-166）、（2-167）进行比较，可以给出各种溶质增强因子和溶剂增强因子的明晰的表达式。

在若干面心立方体系（AgSb，AgSn）中，杂质具有过量的正电荷。人们在对这些面心立方体系所进行的大量精心研究中已经发现，在形成合金的时候溶剂扩散系数非线性地增强（Hehenkamp，Schmidt 和 Schlett，1980；Hehenkamp 和 Faupel，1983）。此外，在形成合金的时候空位浓度的独立测量结果已经表明，在归一化的空位浓度和归一化的溶

剂扩散系数这二者之间有某种线性依赖关系（Hehenkamp 等，1980；Hehenkamp 和 Faupel，1983）。因此，在形成合金的时候溶剂扩散的非线性增强，明显地是由于其空位浓度在形成合金的时候有一个对应的非线性增加。这些发现可以用空位-杂质团模型非常好地描述。

空位-杂质团模型尽管有一些明显的局限性，然而该模型仍可用来定量地处理溶质浓度不超过5at.%的合金，如果只是定性地处理，溶质浓度还可以更高一些。

2.4.2.2 填隙式合金中的扩散

像 H、N、O 以及 C 这些原子填隙式地溶解于多种金属，这些原子通过间隙机制进行扩散。它们的扩散系数通常采用弛豫技术或者把气体除去的技术来测量。就 N 和 O 说来，由于缺乏合适的放射性同位素，采用示踪原子扩散的方法测量 N 和 O 的扩散系数是困难的，然而，其它的测量技术还是可行的，请看第2.5.1节。

当若干填隙子处于无限稀释的状态时，这些填隙子独立地运动（通过间隙机制，见图2-5）。空位浓度（空着的间隙位置）为1，相关因子为1（一种完全的无规行走），而且根据式（2-75）和式（2-146），示踪原子扩散系数直接地由下式表示

$$D^* = g\omega_0 r^2/6 \qquad (2\text{-}177)$$

式中的 ω_0 是填隙子-空着的间隙位之间的“交换”频率。

在大多数情况中，由于填隙子彼此相互干涉影响，填隙子的浓度会变得足够高。一个实例就是奥氏体钢中的碳（C），在奥氏体钢中，碳（C）填隙原子能够填充近似8%的八面体空隙。有两种理论处理用来应付这个问题，这使人想起在替代式合金的模型化时所遇到的情形（见第2.4.2.1节）。在第一种理论处理中，对溶质规定了交换频率。在第二种理论处理中，交换频率被间接地用相互作用能来确定。

对于第一种理论处理，McKee（1980a，b）和 Le Claire（1981）构想出了一个四频率模型（four frequency model）用于填隙溶质在面心立方点阵中扩散（面心立方点阵中的八面体空隙）。在四频率模型中考虑了两种不同种类的间隙子，一种是跳跃频率为 k_0 的孤立间隙子，另一种是配过对的填隙子，配过对的填隙子以频率 u_1 旋转，以频率 u_3 分离，而以频率 u_4 结合。对于填隙式溶质的示踪原子扩散系数，于是可以导出下列表示式［Le Claire（1981）采用 Howards（1966）的无规行走方法］：

$$D^* = 4r^2\left\{k_0 + \frac{c_p}{6c}\left(4u_1 + 14u_3 - \frac{(2u_1-3u_3)^2}{(2u_1+7u_3)} - 12k_0 - 7k_0\frac{u_3}{u_4}\right)\right\} \qquad (2\text{-}178)$$

式中，c_p 是配过对的填隙子的位置分数浓度，而 c 是填隙子的位置分数浓度。采用配对结合方法（the pair association method），McKee（1980a，b）推导了一个类似的结果，此结果适用于配过对的填隙子的弱结合。有关示踪原子相关因子的表示式可以从原始文献中找到。

·p.129·

化学扩散系数 $\tilde{D}$ 与溶质在它自己浓度梯度中的扩散有关，决定 $\tilde{D}$ 的表示式也是可以得到的。在弱结合的极限，$\tilde{D}$ 的表示式（McKee，1988）为

$$\tilde{D} = \frac{1}{3}r^2[12k_0 + 12u_1/u_3]\cdot[4u_1 + 7u_3 - 12k_0 + 7(u_4 - k_0)u_3/u_4]$$

$$\cdot c\{1+c[1+12(1-u_4/u_3)]\} \tag{2-179}$$

这里的 r 是跳跃距离。式（2-179）包含一个热力学因子。

在上面的模型中，各种频率被明确地指定。该模型可能仅适用于1%—2%的间隙被占据的情形。在间隙浓度比较高时，需要有更多的频率，其结果是这种处理变得笨拙而不实用。对于第二种理论处理，某种点阵气模型被用来表示溶质填隙子和它们的间隙点阵。该模型原则上能够用于处理那些填隙子浓度较高的情形。在这种刚性模型中各个原子被局域在各自位置上，这些原子间的配对化相互作用（pairwise interactions among atoms）也被规定。我们可以把一个溶质原子与它的近邻晶格位的交换频率写成（Sato 和 Kikuchi，1971）

$$\omega=\exp\{g_{mn}\phi_{mn}/kT\}\cdot\exp\{-U/kT\}\nu \tag{2-180}$$

当然还可能有其它各种各样的选择。在式（2-180）中，ν 是振动频率，g_{mn}是与某个溶质紧密相邻并且被占据的那些间隙的数目，ϕ_{mn}是溶质-溶质"结合能"（正的或者是负的），而 U 是一个孤立的溶质原子的徙动能。在实际效果上，溶质的各种近邻可以有助于扩散过程，也可以阻碍扩散过程，这取决于 ϕ_{mn}的符号。

该模型根据其本性需要某种统计力学处理。采用的方法之一就是路径概率方法（Sato 和 Kikuchi，1971；Sato，1989）。另一方法是 Monte Carlo 计算机模拟方法（Murch，1984a）。方便的做法是，把示踪原子扩散系数分解成

$$D^{*}=gr^2VWf\exp\{-U/kT\}/6 \tag{2-181}$$

式中，V 是空位利用率因子（也就是与某种填隙式溶质原子相邻的空间隙的平均利用率，它是比 c_v 更一般化的一种量），而 W 表示环境对跳跃频率的影响。它是式（2-180）中第一项的统计平均。同样的点阵气模型也被扩展应用于超离子导体，例如，可以参阅 Murch（1984c）的工作。

化学扩散系数也可以沿着类似的处理途径而被很快地表示为（Murch，1982c）

$$\tilde{D}=gr^2VW\nu f_1\cdot\exp\{-U/kT\}/\partial\mu/kT/\partial\ln c/6 \tag{2-182}$$

式中，μ 是溶质原子的化学势，而 f_1 是物理相关因子（见第2.3.1.7节）。在第一种理论处理中，各种频率清晰地出现在式（2-179）中，然而并没有包括有关 f_1 的物理内容。

这些处理看来可以相当好地描述在 γ 铁中示踪原子 C 的扩散和化学扩散（McKee，1980a，b，1981；Murch 和 Thorn，1979），但是，由于缺乏合适的数据资料，特别是有关 D^{*}的数据资料，其它的一些应用还没有取得。

有关 H 在多种金属中扩散的描述，量子效应是一个重要的内容，请参阅 Volkl 和 Alefeld（1975），Fukai 和 Sugimoto（1985），以及 Hempelmann（1984）等的评述性论文。

·p.130·

2.4.3 浓二元替代式合金中的扩散

稀释合金的一些模型已经在第2.4.2.1节中介绍，要使这些模型也能扩展应用到浓合金范围，就必须把跳跃频率的数目大量地增加到无法处理的程度。因此，有必要引入一些新的模型，这些新模型既要限制跳跃频率的数目又不明显地偏离其真实情况。第一种新模型就是由 Manning（1968，1970，1971）引入的无规合金模型。第二种是相互作用键合模型（interacting bond model），这已经由 Kikuchi 和 Sato（1969，1970，1972）作了扩充性

地发展。

在无规合金模型中，假设各种原子组元被无规地混合，而且是空位扩散机制。两种组元 A 和 B 的原子跳跃频率被分别指定为 ω_A 和 ω_B，并且 ω_A 和 ω_B 不随组分或者所处的环境而变化。我们可以把示踪原子扩散系数，譬如说是 A 组元的示踪原子扩散系数写成为

$$D_A^* = g\omega_A r^2 c_v f_A/6 \tag{2-183}$$

式中，g 是配位数，r 是跳跃距离，c_v 是空位的格位分数（见第2.3.4.2节）。在这里唯一的理论要求是计算示踪原子相关因子 f_A；关于扩散中的种种相关效应已经在第2.3.1.5节描述。许多合金体系基本上是完全无序化的，无规合金模型可以很好地用来描写这些合金体系中的扩散行为。这个问题在我们所参考的 Bakker（1984）的评述论文中有充分地讨论。

有些合金虽然呈现有序特点，但是以无规合金模型为基础的 Manning 理论仍然能很好地用于描述扩散行为的某些方面，尤其是描述一些相关效应，这些相关效应能够用示踪原子扩散系数来表示，请参阅第2.3.1.8节。另一种完全不同的处理是路径概率方法，它最先由 Kikuchi 和 Sato 提出，在该方法中用一些量来表示示踪原子扩散系数，这些量要通过对合金中存在的各种原子组态求统计平均而得到。我们现在可以把示踪原子扩散系数，譬如说是 A 组元的示踪扩散系数，写作

$$D_A^* = g\bar{\omega}_A r^2 \bar{p}_{Av} \bar{f}_A/6 \tag{2-184}$$

式中，$\bar{\omega}_A$ 是一种求过平均的交换频率，它包括了环境对跳跃频率的影响，$\bar{p}_{Av}$是空位利用率因子，也就是发现一个空位紧靠着一个 A 原子的概率（请看下文），而 $\bar{f}_A$ 是示踪原子相关因子。我们已经在第2.3.1.5节讨论了我们所涉及的相关因子 $\bar{f}_A$。$\bar{\omega}_A$ 这个量是在某种特定组态构形中一个 A 原子与一个空位的交换频率的平均值

$$\omega_A = \nu_A \exp\{-U_A/kT\} \cdot \exp\{(g_A E_{AA} + g_B E_{AB})/kT\} \tag{2-185}$$

式中，ν_A 是振动频率，U_A 是与一个跳跃有关的徙动能（相对于某个参考态），g_A 是在指定的 A 原子最近邻格位上被 A 原子占据的数目，g_B 是在指定的 A 原子最近邻格位上被 B 原子占据的数目，而 E_{AA}和 E_{AB}是最近邻相互作用能，在这里假设 E_{AA}和 E_{AB}都是负值。上式基本上是式（2-180）的双重类似物。人们可以看到，原子 A 的近邻原子能够使表观徙动能增加或者减小。

在式（2-183）中，有关 D_A^* 的表示仅用了 c_v，这暗指任一组元均等同地"遇到"空位。明显地，这在一般情况下不可能是真实的。在式（2-184）中，$\bar{p}_{Av}$这个量以及 $\bar{p}_{Bv}$这个量的引入是一种承认，也就是认为若干空位在两种原子组元之间多少有点按比例分配。这种效应并不太小，特别是在显示出隔离的一些亚点阵的那些合金中。

·p.131·

所有的与扩散有关的激活能现在是相当地复杂化了。除了通常的空位形成能和相对于参考态的徙动能的贡献外，我们有来自于 $\bar{\omega}_A$ 的一种复杂化的贡献，这是因为组态构形随着温度的变化而变化。我们还有来源于 $\bar{p}_{Av}$和示踪原子相关因子的一些贡献。为了使实验测量的激活能有意义，人们需要对所研究的系统取模型，除此之外好象没有其它选择。至今还没有获得这种模型的具体应用。详情可以从 Bakker（1984）的评述论文中找到。

在第2.2.3.2节和第2.3.1.8节中，我们已经对二元浓合金中的相互扩散作了大量的论述。相互扩散的原子论模型还在不断地发展之中。采用上述的"键合模型"所作的最近

计算已经由 Zhang 等（1988）完成。

2.4.4 离子晶体中的扩散

在这一节，我们将简要地讨论离子晶体中的扩散，这里举一些氧化物为例来说明。在其它的一些离子晶体中的扩散，特别是在碱金属卤化物和银的卤化物中的扩散，已经有过一些评述，例如，可以参阅 Fredericks（1975）和 Laskar（1990）的论文。

2.4.4.1 离子晶体中的缺陷

为了讨论离子晶体中的扩散，我们需要首先讨论与扩散有关的一些缺陷的类型。电中性的条件几乎是在离子晶体中压倒一切的要求。

我们先来看一看理想配比的离子晶体譬如说氧化物 MO 以及“内禀”缺陷（“intrinsic” defect）的产生。Schottky 缺陷，实际上是一对缺陷，由一个空着的阳离子格位和一个空着的阴离子格位组成。Schottky 缺陷是由热激活而产生的，而不是通过和周围环境相互作用。我们可以把 Schottky 缺陷的产生用化学反应式表示，即

$$0 \rightleftharpoons V_M'' + V_O^{\cdot\cdot} \tag{2-186}$$

式中，0代表一块完整的晶体，V_M'' 表示一个空着（V）的金属离子（M）格位，上标两撇涉及的是（相对于完整晶体而言）在该空着的金属离子格位上的有效负电荷数，$V_O^{\cdot\cdot}$ 表示一个空着（V）的氧离子（O）格位，上标两个点涉及的是（相对于完整晶体而言）在该空着的氧离子格位上的有效正电荷数。这里采用的是 Kroger-Vink 缺陷表示方法，例如，可以参阅 Kofstad（1972）的工作。

该反应的平衡常数 K_s 能够用下面的形式来表示：

$$K_s = [V_M''][V_O^{\cdot\cdot}] \tag{2-187}$$

此式在缺陷浓度比较低的情形下成立，式中的方括号 [] 标出的是浓度。式（2-187）通常被称为 Schottky 乘积（the Schottky production）。按照热力学的一般方法，我们可以把 K_s 表示为

$$K_s = \exp\{-G_s^f/kT\} \tag{2-188}$$

式中，G_s^f 是形成 Schottky 缺陷的吉布斯自由能，可以把它分解成 Schottky 缺陷的形成焓 H_s^f 和形成熵 S_s^f 两部分。

在理想配比的离子晶体中出现的另一类缺陷是 Frenkel 缺陷。Frenkel 缺陷实际上也是一对缺陷，它由一个填隙式阳离子和一个阳离子空缺组成，或者是由一个填隙式阴离子和一个阴离子空缺组成。后一种情况下的缺陷有时也被称为反 Frenkel 缺陷，虽然这一术语现在并不常见。类似于 Schottky 缺陷，Frenkel 缺陷也是热激活的。Frenkel 缺陷的产生也可以写出化学反应，以阳离子无序化分布的离子晶体为例，有

$$M_M \rightleftharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M'' \tag{2-189}$$

·p. 132·

式中，M_M 是在金属离子格位（M）上的金属原子（M），$M_i^{\cdot\cdot}$ 是一个有效正电荷为“+2”的金属离子占据在填隙子格位 i 上，而 V_M'' 是一个有效负电荷为“−2”的金属离子空位。这里我们假设缺陷带有两个电荷，纯粹是描述的需要。

如果缺陷的浓度比较低，我们可以把产生 Frenkel 缺陷反应的平衡常数写成为

$$K_F = [M_i^{\cdot}][V_M']$$ (2-190)

此方程通常被称为 Frenkel 乘积（Frenkel production）。我们同样地可以把平衡常数 K_F 表示为含有 $\exp(-G_F^f/kT)$ 的形式，其中 G_F^f 是形成 Frenkel 缺陷的自由能，这种形成 Frenkel 缺陷的自由能也可以被分成 Frenkel 缺陷的形成焓 H_F^f 和形成熵 S_F^f 两部分。

2.4.4.2　离子晶体中的扩散理论

在大多数扩散机制中除了间隙机制外，一个原子要向其某个最近邻格位跳跃，必须等待某个缺陷到达该最近邻格位之后，这个原子的跳跃才会成为可能（见第2.3.4节），因此，跳跃频率包括了缺陷浓度项，例如，包括 c_v 这个空位浓度项。让我们来考察扩散牵涉 Frenkel 缺陷的一个实例。虽然在氧化物中填隙子和空位都形成了，填隙子和空位这二者之间很可能其中一种的迁移率大于另一种的迁移率，也就是说，其中一种的徙动能要比另一种低得多。作为实例，就理想配比的 UO_2来说，徙动能的理论计算表明，不管是填隙机制还是间隙机制，氧空位的徙动能要比填隙子的徙动能低得多 (Catlow，1977)。在理想配比的成分下，有

$$[M_i^{\cdot}] = [V_M']$$ (2-191)

因此，

$$[V_M'] = c_v = \exp\{-G_F^f/2kT\} =$$ (2-192)

$$= \exp\{-H_F^f/2kT\} \cdot \exp\{S_F^f/2k\}$$ (2-193)

测量到的扩散激活焓将是 Frenkel 缺陷形成焓的一半与徙动焓之和。读者很可能要问，怎样知道我们处理的是 Frenkel 缺陷而不是 Schottky 缺陷?如果我们知道是 Frenkel 缺陷，那么又如何得知是空位机制在起作用而不是填隙机制在起作用?一般地来说，人们必须依赖于独立的信息，主要是缺陷形成焓和徙动焓的计算机计算结果，然而，由中子衍射提供的结构信息以及热力学信息也是有用的信息。

在这里，另一个感兴趣的过程是本征“离子化”过程（“intrinsic” ionization process），在此过程中，一个电子从价带跃迁到导带而在价带留下一个空穴。当传导电子和空穴局域化于原子时，通常认为这个过程等同于自离子化反应 (self-ionization reaction) 例如用 $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + M^{+}$ 来表示这个过程。采用 Kroger-Vink 标记法，我们把这个本征离子化反应写作

$$0 \rightleftharpoons e' + h^{\cdot}$$ (2-194)

所有的离子晶体原则上都能够变成非理想配比的晶体。非理想配比的极限在很大程度上由下述情况支配，金属离子能够改变其价态，其结构能够吸附缺陷但不会转变为其它结构，也不会因此使相发生改变。获得非理想配比可以有下列途径，或者是 (1) 某种阴离子的欠缺，它不是被阴离子空位容纳，例如 UO_{2-x}，就是被金属填隙子容纳，例如 $Nb_{1+y}O_2$；或者是 (2) 某种阴离子过剩，它不是被填隙式阴离子容纳，例如 UO_{2+x}，就是被金属离子空位容纳，例如 $Mn_{1-y}O$。我们将以过量的阴离子被金属空位容纳的情形作为一个实例来处理。

·p.133·

偏离理想配比的程度以及与之伴随着非理想配比所产生的缺陷浓度是温度的函数，也是各组元分气压的函数。以这种方式产生的缺陷有时被称为“非内禀”缺陷，然而这一

术语并不提倡使用，因为对于材料而言这些缺陷还是内禀缺陷。对于氧化物离子晶体，在感兴趣的温度范围内，通常仅考虑氧分压，这是因为在两个化学组元中，氧的挥发性更强。在碳化物中，感兴趣的扩散温度更高，金属分气压的大小有可能会接近于碳的分气压，因此金属的分气压和碳的分气压都要能够被控制。

最简单地产生非理想配比的化学反应是

$$\frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrows O_O^\times + V_M^\times \tag{2-195}$$

式中，$O_O^\times$ 是位于氧格点上的中性（×）氧离子，而 $V_M^\times$ 是中性的金属空位。物理上，上式对应于氧被吸附在表面上而形成离子，并且更多的点阵格位在实际效果上成为金属空位。这些空位通过阳离子-空位交换而扩散进来，直到整个晶体与周围环境处于平衡态。非理想配比的过量氧也对应于金属离子的氧化。在这个实例中，产生的空穴被设想成与金属空位紧密地联系着。这些空穴能够被释放出来，在这种情况下，可以把释放空穴的反应写作

$$\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons V_M' + O_O^\times + h^\cdot \tag{2-196}$$

如果该空穴局域化于金属离子上，你可以把释放空穴的反应考虑成化学上等价于具有 M^{3+} 离子形式上存在于由 M^{2+} 离子组成的亚点阵中。

假设反应式（2-195）是一个最可能的反应，我们得到这个化学反应的平衡常数为

$$K_1 = \frac{[V_M^\times]}{p_{O_2}^{1/2}} \tag{2-197}$$

于是可以立即证明金属空位浓度依赖于氧分压的关系有如下形式：

$$[V_M^\times] = K_1 p_{O_2}^{1/2} \tag{2-198}$$

所以，金属空位浓度直接地与 $p_{O_2}^{1/2}$ 成正比。

假设反应式（2-196）是一个最可能的反应，我们得到这个化学反应的平衡常数为

$$K_2 = \frac{[h^\cdot][O_O^\times][V_M']}{p_{O_2}^{1/2}} \tag{2-199}$$

浓度 $[O_O^\times]$ 基本上是常数，通常把它吸收在 K_2 之中。电中性的条件要求

$$[h^\cdot] = [V_M'] \tag{2-200}$$

于是可以证明金属空位浓度依赖于氧分压的关系有如下形式：

$$[V_M'] = K_2^{1/2} p_2^{1/4} \tag{2-201}$$

所以，金属空位浓度直接地与 $p_{O_2}^{1/4}$ 成正比。

在非理想配比的化学成分内，因为空位是占优势的主要缺陷，让我们假设金属离子的徙动原则上是通过空位来进行的。既然金属离子的示踪原子扩散系数直接取决于空位浓度（请见第2.3.4节），那么，示踪原子扩散系数依赖于氧分压的关系也就同 $[V_M^\times]$ 或者 $[V_M']$ 依赖于氧分压的关系一样。把示踪原子扩散系数作为温度的函数进行测量就能显示出空位的实际价态，例如显示出 $V_M^\times$ 或者 V_M' 的价态。

·p. 134·

在实际问题中，电荷价态之间的这类差别，甚至于缺陷种类的差别，通常并不能清晰地表现出来，把 $\log D^*$ 对 $\log p_{O_2}$ 作图，其结果表明，它通常并不具有单一的斜率，而且或多或少地还有一些弯曲。这些效应有时候可以与来源于三种类型的空位（即 $V_M^\times$、V_M' 及

V_M''）对扩散的贡献相联系，例如在 $Co_{1-\delta}O$ 中就是这样（Dieckmann，1977）。这种质量作用定律（mass-action law）方法使得 $Ni_{1-\delta}O$ 中的缺陷类型可以与实验数据资料相容（Peterson，1984），这些实验数据资料来源于示踪物扩散、电导率、化学扩散以及与理想配比或者分气压的偏离等测量结果。大概可以说这是这种质量作用定律方法最成功也是最令人信服的应用。

在有些材料例如在 $Co_{1-\delta}O$、$Mn_{1-\delta}O$、$Fe_{1-\delta}O$ 等材料中，当氧分压比较高时，就可能形成与理想配比有较大的偏差量。我们可以从逻辑上预期当氧分压比较高时，缺陷之间的一些相互作用将会起着重要的作用。首先，在质量作用方程中，浓度将要由活度来替代。这样做的结果使研究非常地复杂，以致于取得的进展很小。然而，保留浓度而不用活度来替代也是允许的，因为在 $\log D^*$ 对 $\log p_{O_2}$ 所作的图上存在非理想化的效应倾向于抵消的一些证据。当缺陷浓度比较高时，一些缺陷可能会聚集起来形成复合缺陷，这些复合缺陷本身可以运动或者作为迁移率更大的那些缺陷的源或者阱。这些由缺陷聚集而成的复合缺陷可以用中子散射来识别，两个熟识的实例就是在 $Fe_{1-\delta}O$ 中的 Koch-Cohen 团簇（Koch-Cohen clusters）（Koch 和 Cohen，1969）以及在 $U_{1-\delta}O$ 中的 Willis 团簇（Willis cluster）（Willis，1978）。虽然有人企图把这些缺陷合并到质量作用方程中去，大概可以说，由此而形成的可调参量的数目，以及缺少有关缺陷复合体的迁移率或者寿命的任何精确的独立信息，都使获得的任何结论具有相当大的猜测性。

为了产生缺陷，类似于改变缺陷浓度（例如通过改变氧分压来偏离理想配比）的途径，就是用与基质金属离子价态不同的一些离子掺人离子晶体。作为一个实例，我们来考虑氧化物 m_2O_3 在氧化物 MO_2 中的溶解度。理想配比的 m_2O_3 意味着 m 离子具有＋3价，而在氧化物 MO_2 中 M 离子是＋4价。由于要保持电中性，掺进去的氧化物所采取的形式是氧空位、金属填隙子、或者某些电子缺陷，究竟采取何种形式由其能量来决定。让我们来看看这些形式的第一种

$$m_2O_3 \rightarrow V_O + 2m_M' + 3O_O \qquad (2\text{-}202)$$

式中，m_M' 是在 M 格位上的 m 离子。氧空位的格位分数并不完全正比于施主的格位分数，这是因为在此过程中产生了过量的正常氧格位。在这里氧的扩散系数正比于空着的氧格位的浓度。

如果化学组分与理想配比偏差非常大，或者是掺杂浓度很高，所产生的缺陷会超过那些内禀缺陷。但是，当掺杂浓度低（或者其组分与理想配比偏差比较小），各种各样的质量作用定律都必须结合在一起。这就使问题的分析复杂化了，由于篇幅所限，在此就不再论述了。有关这一点以及前文的更详细的讨论请参考 Kofstad（1972）。

·p. 135·

一般地说，过渡金属氧化物在阳离子亚点阵中显示出非理想配比性（阳离子空缺），除了其化学组分与理想配比偏差较大的那些情况，阳离子在过渡金属氧化物中的扩散通常都得到很好地理解，请看 Peterson（1984）的评述性论文。其它的象 MgO、Al_2O_3 一类的氧化物，虽然表观上简单，但还了解得不够，这是因为内禀缺陷的布居数低，同时还存在来自杂质的外赋缺陷（SubbaRao，1985）。由于缺少氧的放射性同位素，要了解氧在氧化物中的扩散也很困难，然而使用 ^{18}O 以及 SIMS 等方法正在迅速改变这一状况（Rothman，1990）。有关离子电导率与扩散的关系可参阅第2.3.2节，离子电导率（只要有可能

存在）传统上已经成为提供更大量的有关氧运动信息的一种测量方法，例如，读者可以参阅 Nowick（1984）的评述。

2.5 测量扩散系数的实验方法

在这一节，我们将简明地论述那些经常用于测量扩散系数的各种方法。

2.5.1 示踪原子扩散方法

到目前为此，薄层方法（the thin-layer method）是用来决定“自”扩散系数和杂质扩散系数最普遍的实验方法，只要仔细认真地操作，也是最可靠的实验方法。在此方法中，一层非常薄的放射性示踪原子扩散源被沉积在试样表面。沉积方法可以是蒸发方法、电化学方法、某种盐的分解、溅射方法，等等。扩散源允许在高温下扩散一定的时间 t，这里所说的“高温”是具有相对意义的术语。如果沉积层的厚度比 $\sqrt{(Dt)}$ 小得多，那么，式（2-8）描写了浓度分布随时间的演化。试样经过扩散之后，在垂直于扩散通量的方向等厚切割试样，并对每个切片进行放射性计数，这样就可以获得示踪原子在试样中的浓度分布。把试样切割成等厚薄片可以有许多技术。当切片厚度≥3μm 时，标准的方法是机械切削。使用切片机可以得到厚度在1μm 左右的切片，各种电化学方法可以得到厚度≥5nm 左右的切片，溅射方法可以得到厚度≥1nm 左右的切片。作出 $\ln C(x,t)$ 与 x^2 的关系曲线，根据式（2-8），由曲线的斜率就可以得到扩散系数。图2-22所示的就是这一类典型的示踪原子浓度分布图（Mundy 等，1971）。

这种方法的一个变种是“驻留活度”（“residual activity”）或者“Gruzin（1952）方法”。该方法不是对每个切片作放射性计数，而是测定剩余在试样中的活度。这就需要对式（2-8）求积分，并需要有关该材料的辐射吸收特性的知识。在非常软或者非常硬的辐射极限，该方法所给出的测量准确性都可以与切片计数法相接近。

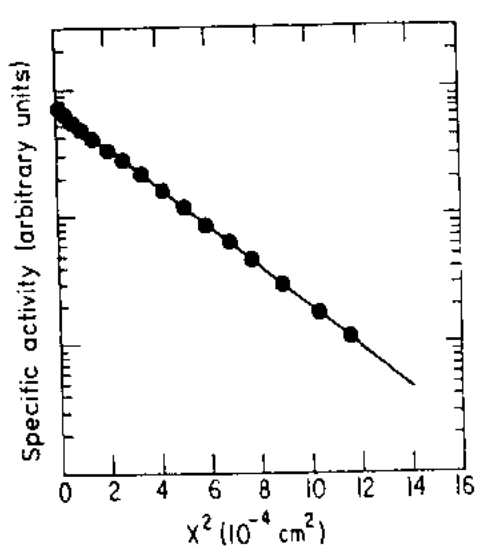


图2-22 在35.5℃时，金属钾中自扩散的示踪原子浓度分布图（Mundy，miller 和 Porte，1971）

·p. 136·

很少的几种元素不具有方便易得的放射性同位素。实验的扩散部分仍然是按照非常类似的方式进行，所不同的是现在采用稳定的同位素。在有些情形中，例如^{18}O，这些扩散源以气相存在，虽然含有^{18}O 的氧化物源的薄层有时候也能够被沉积。试样经过扩散后，为了建立^{18}O 在试样中的浓度分布图，可以采用^{18}O 的核反应分析（nulear reaction analysis）［例如，可参阅 Lanford 等（1984）的评述论文］。尤其是对于氧，二次离子质谱仪（SIMS）是近来更普遍应用的方法，例如可参阅 Petusky（1984）和 Kilner（1986）等的评述论文。

对于在固体中可用于测量示踪原子扩散系数的所有方法，Rothman（1984，1990）已

经作出了非常好的、也是很有趣的详细说明和评论。

2.5.2 化学扩散方法

化学扩散系数或者相互扩散系数可以用多种方法来测定。对于二元合金，传统的方法就是把浓度不同的两个样品粘合在一起，然后在高温下经过一段时间 t 试样内部就会出现相互扩散。垂直于扩散通量方向等厚切割试样，并进行化学分析，就可以确定浓度分布图，然而大概是从60年代后期开始，电子探针的使用就成为直接得到浓度分布的常规方法。如果两块样品的起始浓度非常接近，而且相互扩散系数基本上与成分的依赖关系很小，那么用式（2-12）对浓度分布图进行分析，就可以直接地得到在该平均成分下的相互扩散系数 $\tilde{D}$。采用玻尔兹曼-Matano 图解积分法是得到相互扩散系数的更常见的方法，也能得到相互扩散系数与成分的依赖关系。如果在两块样品粘合的界面处，放置一根与这两块样品都不相溶的金属丝作为界面的标记，那么相对于原始界面所发生的标记移动，也就是 Kirkendall 效应，就可以通过测量而得到。这两块合金样品具有标记处的成分，其标记移动与它们的相互扩散系数相联系，标记的这种移动可以用来确定每一种合金的内禀扩散系数，详见第2.2.2.4节。

从试样中吸附物质的速率或者去吸附物质的速率也能用来确定化学扩散系数。这种方法仅用于有一种组元挥发性很大的试样，例如某些非理想配比的氧化物中的氧，金属中的氢等，它们的挥发性都很大。我们通常假设这些试样的表面成分保持为常数。这些试样的浓度分布图可以由切片分析或者电子微探针分析来确定，其相互扩散系数可以借助于式(2-9)进行分析而得到。如果扩散系数与成分有依赖关系，可以采用玻尔兹曼 Matano 图解积分法。

根据扩散偶被吸附的或者去吸附的物质的量，例如重量的变化，我们可以利用式（2-11）来获得相互扩散系数。式（2-9）和式（2-11）所涉及的是 $\sqrt{(\tilde{D}t)}$ 与所测试样的几何尺寸相比非常小的一些情况，也就是假定向无限大的试样进行扩散。如果试样必须被假设成有限大小，例如细小的粒子，就需要根据边界条件对扩散方程重新求出其它的新解，新解的形式一般更复杂，详见 Crank（1975）的论文。当气体相与固体相处于化学平衡而且气体相渗入了某种稳定的同位素时，可以进行与上述情形密切相关的一类实验，实例之一就是 ^{18}O，它是氧的稳定同位素。^{18}O 与 ^{16}O 交换而由固体吸附，在气体相中可以用质谱仪来监测 ^{18}O 被固体吸附的量，由此而得到氧的示踪原子扩散系数，例如可参阅 Auskern 和 Belle（1961）的工作，此方法不需要切割试样，唯一的缺点是必须假设气体相与试样表面有快速的反应。

•p. 137•

2.5.3 扩散系数的间接测量方法

获得扩散系数有大量的方法，这些方法与 Fick 第二定律的解无关。由于篇幅的限制，在这里不可能对这个问题作详细地论述。为了完整起见，我们在这里仅作简明扼要地论述，并为读者指出一些恰当的参考文献源。这些方法通常可以扩展到扩散测量中所涉及到的温度范围。在所有的场合，为了得出扩散系数，人们需要引入特定的原子尺度的模型。由于每个模型都有一些近似与实际情形不符，由此而得到的扩散系数有可能没有根据浓

度分布图所得到的扩散系数那样可信。在有些情形中，也能得到附加的相关信息，例如采用核方法就能得到附加的相关信息。从这些方法得到的扩散系数基本上都是“自”扩散系数，然而，由 Gorsky 效应也能得到间隙溶质的化学扩散系数。

2.5.3.1 弛豫方法

在各种弛豫实验方法中，原子的净徙动来源于种种外部原因例如应力场或者磁场等（Nowick 和 Berry，1972）。大家最熟悉的现象是：(a) Gorsky 效应（Gorsky，1935）．对 Gorsky 效应的介绍可参阅 Borg 和 Dienes（1988）的论文，有关的评述可参阅 Alfield 等（1970）的论文；(b) Snoek 效应（Snoek．1939），可参阅 Wert（1970）的评注，对 Snoek 效应的介绍可参阅 Borg 和 Dienes（1988）的论文；(c) Zener 效应（Zener，1947，1951），对 Zener 效应的介绍可参阅 Bocquet 等（1983）的论文。

2.5.3.2 核方法

最近几年，人们对下列敏感于原子跳动的核方法越来越感兴趣，特种是对于扩散系数较大的那些固体：(a) 核磁共振（NMR），可参阅 Stokes（1984）的评述；(b) Mossbauer 谱学（MBS），可参阅 Mullen（1984）的评述；(c) 准弹性中子散射（QNS），可参阅 Zabel（1984）的评述。

2.5.4 表面扩散方法

测量表面扩散系数的技术通常完全不同于固态测量技术。对于短距离、微观或者“内禀”扩散（见第2.2.2.5节），选用的方法是场离子显微术。Erlich 和合作者运用场离子显微镜术已经做了非常好的工作，其代表性的工作请参阅 Erlich 和 Scott（1980）以及 Erlich（1980）的论文。采用场离子显微术，可以观察和跟踪单个原子。采用场电子显微术（见本丛书第2卷）是另一方法，此方法与一个非常小的区域内的发射电流随着密度的涨落而涨落相联系，这些密度涨落是由表面扩散进入和离开探测区域所引起的（Chen 和 Gomer，1979）。其它的方法包括低能 He 原子的准弹性散射和弛豫测量，前者形式上类似于准弹性中子散射，后者采用吸附物沉积成非平衡组态，然后进行退火使吸附物弛豫到平衡态。脉冲分子束与快扫描 IR 干涉仪相结合（Reutt-Robey，Doren，Chabel，Christman，1988）以及功函数测量（Schrammen 和 Holzl，1983）等都是在微观尺度跟踪观察弛豫过程的一些有用技术。

·p.138·

测量长距离扩散或者宏观扩散有许多方法。当把扩散组元沉积为扩散源，而且已知合适的几何形状和尺寸时，扫描其浓度分布并借助于合适的 Fick 第二定律即扩散方程式（2-5）的解进行处理，就可以给出质量转移扩散系数（the mass transfer diffusion coefficient）。放射性示踪原子肯定可以用于这种测量（Gjostein，1970）。扫描 SIMS、局部 XPS、扫描 Auger 谱、扫描 EM 和扫描 STEM（Bonzel，1990）等也都可以用来决定（在异质扩散情况下的）浓度分布图。当原子被弱吸附时，有趣的是激光诱导热解吸附作用（laser induced thermal desorption，简称 LITD）（Viswanathan，Burgess，Stair，Weitz，1982）。场电子显微术可以用于观察吸附原子正在向清洁表面区域迁移的扩散前沿

(Gomer，1958)。最后，“表面张力”(capillary method) 方法大概是最熟悉的宏观方法，这个方法的出发点是扰动过的表面，通常是周期性的扰动方式，譬如说是正弦形的槽。现在有一种驱动力使表面自由能最小。对浓度分布 (譬如说是正弦分布) 正在减小的振幅与时间的依赖关系进行处理后就可以给出质量转移扩散系数，详见 Bonzel (1990) 的论文。

在固体扩散这一领域有大量很好的评述性论文，例如 Rhead (1989)，Bonzel (1990)，以及由 Vu Thien Binh (1983) 编辑的书，可供读者查阅参考。前者把表面扩散与大量的技术上重要的过程例如薄膜生长、烧结、催化等联系起来。后者是各种金属表面扩散数据的综合性汇编，也详细地评价了各种实验方法。

2.6 致　　谢

我要感谢我在扩散领域的同事们，从他们那里我学到了许多知识。我还要感谢我的妻子 Christine，她帮我打印了这一章文字，她给予我鼓励，她为我煮咖啡。这项工作由 Australian Research Council 赞助支持。

2.7 参考文献

Adda, Y., Philibert, J. (1966), *La Diffusion dans les Solides*. Paris: Presses Universitaires de France.

Alefeld, G. J., Völkl, J., Schaumann, G. (1970), *Phys. Status Solidi* 37, 337.

Allnatt, A. R. (1982), *J. Phys.* C15, 5605.

Allnatt, A. R., Allnatt, E. L. (1984), *Philos. Mag.* A49, 625.

Allnatt, A. R., Allnatt, E. L. (1990), to be published.

Allnatt, A. R., Lidiard, A. B. (1987), *Rep. Prog. Phys.* 50, 373.

Arita, M., Koiwa, M., Ishioka, S. (1989), *Acta Metall.* 37, 1363.

Askill, J. (1970), *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*. New York: IFI/Plenum.

Auskern, A. B., Belle, J. (1961), *J. Nucl. Mater.* 3, 267.

Bakker, H. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 189.

Bakker, H., Stolwijk, N. A., van der Meij, L., Zuurendonk, T. J. (1976), *Nucl. Metall.* 20, 96.

Balluffi, R. W. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 320.

Batchelor, G. K. (1976), *J. Fluid Mech.* 74, 1.

Barrees, G., Kovacs, I. (1983), *Philos. Mag.* A48, 883.

Binh, Vu Thien (Ed.) (1983), *Surface Mobilities on Solid Materials*, NATO-ASI Series B, Vol. 86. New York: Plenum Press.

Bocquet, J. L. (1972). *Rep. CEA-R*-4292. Saclay (France): Commissariat a l'Energie Atomique.

Bocquet, J. L. (1987), *Res. Mech.* 22, 1.

Bocquet, J. L., Brebec, G., Limoge, Y. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Part 1: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland, p. 385.

Boltzmann, L. (1894). *Ann. Phys.* 53, 960.

Bonzel, H. P. (1990), "Diffusion in Metals and Alloys", in: *Landolt-Börnstein*, Vol. 13: Mehrer, H. (Ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Borg, R. J., Dienes, G. J. (1988), *An Introduction to Solid State Diffusion*. New York: Academic.

Brandes, E. A. (Ed.) (1983) *Smithells Metal Reference Book*, 6th ed. London: Butterworths.

Carlson, P. T. (1978), *Met. Trans.* A9, 1287.

Carslaw, H. S., Jaeger, J. C. (1959), *Conduction of Heat in Solids*. New York: Oxford University Press.

Catlow, C. R. A. (1977), *Proc. Roy. Soc. London. Ser.* A353, 533.

Catlow, C. R. A., Mackrodt, W. C. (1982) *Computer Simulation of Solids* (*Lecture Notes in Physics*, Vol. 166). Berlin: Springer.

Chemla, M. (1956), *Ann. Phys.*, *Paris* 13, 959.

Chen, J. R., Gomer, R. (1979), *Surface Science* 79, 413.

Chen, W. K., Petersen, N. L. (1972), *J. Phys. Chem. Solids* 33, 881.

Chen, W. K., Peterson, N. L. (1973), *J. Phys. (Paris)* 34, C9-303.

Crank, J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*. New York: Oxford University Press.

Darken, L. S. (1948), *Trans. AIME* 175, 184.

De Bruin, H. J., Murch, G. E., Bakker, H., Van der Meij, L. P. (1975), *Thin Solid Films* 25, 47.

Dieckmann, R. (1977), *Z. Phys. Chem. N. F.* 107, 189.

Dorn, J. E., Mitchell, J. B. (1966), *Acta Metall.* 14, 70.

Dyre, J. C., Murch, G. E. (1986), *Solid State Ionics* 21, 139.

Elcock, E. W., McCombie, C. W. (1958), *Phys. Rev.* 109, 605.

Erlich, G. (1980), *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 9.

Erlich, G., Stott, K. (1980), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 603.

Faupel, F., Hehenkamp, Th. (1986), *Phys. Rev.* B34, 2116.

Faupel, F., Hehenkamp, Th. (1987), *Acta Metall.* 35, 771.

Fisher, J. C. (1951), *J. Appl. Phys.* 22, 74.

Flynn, C. P. (1972), *Point Defects and Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.

Frank, F. C., Turnbull, D. (1956), *phys. Rev.* 104, 617.

Frank, W., Gösele, U., Methrer, H., Seeger, A. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 64.

Fredericks, W. J. (1975), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Nowick, A. S., Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic, p. 381.

Freer, R. (1980), *J. Mater. Sci.* 15, 803.

Friauf, R. J. (1957), *Phys. Rev.* 105, 843.

Fukai, Y., Sugimoto, H. (1985), *Adv. Phys.* 34, 263.

Ghate, P. B. (1964), *Phys. Rev.* A113, 1167.

Gjostein, N. A. (1970), in: *Techniques of Metals Research*, Vol. IV. Part 2: Bunshah, R. F. (Ed.). New York: Wiley, p. 405.

Gomer, R. (1958), *Discussions Faraday Soc.* 28, 23.

Gorsky, W. S. (1935), *Z. Phys. Sowjetunion* 8, 457.

Gösele, U., Frank, W., Seeger, A. (1980), *Appl. Phys.* 23, 361.

Gruzin, P. L. (1952), *DoKl. Acad. NauK. SSSR* 86, 289.

Gupta, D., Campbell, D. R., Ho, P. S. (1978), in: *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*: Poates, J. M., Tu, K. N., Mayer, J. W. (Eds.). New York: Wiley, p. 61.

Gupta, D., Oberschmidt, J. (1984), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Dayananda, M. A., Murch, G. E. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 121.

Harrison, L. G. (1961), *Trans. Faraday Soc.* 57, 1191.

Hart, E. W. (1957), *Acta Metall.* 5, 597.

Hehenkamp, Th., Faupel, F. (1983), *Acta Metall.* 31, 691.

Hehenkamp. Th., Schmidt, W., Schlett, V. (1980), *Acta Metall.* 28, 1715.

Hempelmann, R. (1984), *J. Less-Common Met.* 101, 69.

Ho, Y. K. (1982), *Thesis*. London: Imperial College.

Howard, R. E. (1966), *Phys. Rev.* 144, 650.

Howard, R. E., Lidiard, A. B. (1964), *Rep. Prog. Phys.* 27, 161.

Howard, R. E., Manning, J. R. (1967), *Phys, Rev.* 154, 561.

Huntington, H. B. (1975), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Nowick, A. S. and Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic, p. 303.

Huntington, H. B., Ghate, P. B. (1962), *Phys. Rev. Lett.* 8, 421.

Jacucci, G. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 431.

Jones, M. J., Le Claire, A. D. (1972), *Philos. Mag.* 26, 1191.

Kelly, S. W., Scholl, C. A. (1987), *J. Phys.* C20, 5293.

Kikuchi, R., Sato, H. (1969), *J. Chem. Phys.* 51, 161.

Kikuchi, R., Sato, H. (1970), *J. Chem. Phys.* 53, 2707.

Kikuchi, R., Sato, H. (1972), *J. Chem. Phys.* 57, 4962.

Kilner, J. A. (1986), *Mat. Sci. Forum* 7, 205.

Kirkaldy, J. S., Young, D. J. (1987), *Diffusional in the Condensed State*. Brookfield: The Institute of Metals.

Koch, F., Cohen, J. B. (1969). *Acta Crystallogr., Sect.* B25, 275.

Kofstad, P. (1972), *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*. New York: Wiley.

Kwok et al. (1984)

kwok, T., Ho, P. S., Yip, S. (1984). *Phys. Rev.* B29, 5363.

Lam. N. Q., Rothman, S. J., Mehrer, H., Nowicki, L. J. (1973), *Phys. Status Solidi* B57, 225.

Lanford, W. A., Benenson. R., Burman. C., Wielunski, L. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion*:

Murch, G. E., Birnbaum. H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 155.

Laskar, A. L. (1990), in: *Diffusion in Materials*: Laskar, A. L., Bocquet. J. L., Brebec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic, p. 459.

Le Claire, A. D. (1963). *Br. J. Appl. Phys.* 14, 351.

le Claire, A. D. (1970), in: *Physical Chemistry-An Advanced Treatise*, Vol. 10: Eyring. H., Henderson, D., Jost, W. (Eds.). New York: Academic, p. 261.

Le Claire, A. D. (1975), in: *Treatise in Solid State Chemistry*, Vol. 4, Reactivity of Solids: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Plenum, p. 1.

Le Claire, A. D. (1978). *J. Nucl. Mater.* 69/70, 70.

Le Claire, A. D. (1981), *Philos. Mag. A*43, 911.

Le Claire, A. D., Rabinovitch, A. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 259.

Lidiard, A. B. (1986), *Acta Metall.* 34, 1487.

Lim. S. H., Murch, G. E., Oates, W. A. (1990), to be published.

Manning, J. R. (1959), *Phys. Rev.* 113, 1445.

Manning, J. R. (1964), *Phys. Rev.* 136, 1758.

Manning, J. R. (1968), *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. Princeton: Van Nostrand.

Manning, J. R. (1970). *Met. Trans.* 1, 499.

Manning, J. R. (1971). *Phys. Rev. B*4, 1111.

Manning, J. R. (1975), in: *Mass Transport in Ceramics*: Cooper, A. R., Heuer, A. H. (Eds.). New York: Plenum.

Matano, C. (1933), *Jpn. Phys.* 8, 109.

McKee, R. A. (1980a), *Phys. Rev. B*21, 4269.

McKee, R. A. (1980b), *Phys. Rev. B*22, 2649.

McKee, R. A. (1981), *Phys. Rev. B*23, 1609.

Mehrer, H. (1990), *Diffusion in Metals and Alloys, Landolt-Börnstein New Series*, Berlin: Springer.

Mohan Rao, M., Ranganathan, S. (1984), *Mat. Sci. Forum* 1, 43.

Mullen, J. G. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion*, Murch, G. E., Birnbaum, H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 59.

Mundy, J. N., Miller, T. E., Porte, R. J. (1971), *Phys. Rev. B*3, 2445.

Murch, G. E. (1975), *J. Nucl. Mater.* 57, 239.

Murch, G. E. (1981), *J. Phys. Chem. Solids* 42, 227.

Murch, G. E. (1982a), *Philos. Mag. A*46, 575.

Murch, G. E. (1982b), *Philos. Mag. A*45, 685.

Murch, G. E. (1982c), *Solid State Ionics* 6, 295.

Murch, G. E. (1982d), *Solid State Ionics* 7, 177.

Murch, G. E. (1984a), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 379.

Murch, G. E. (1984b), *Phil. Mag. A*49, 21.

Murch, G. E., Catlow, C. R. A. (1987). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 83, 1157.

Murch, G. E., Dyre, J. C. (1989), *CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 15, 345.

Murch, G. E., Rothman, S. J. (1979), *Philos. Mag. A*43, 229.

Murch, G. E., Rothman, S. J. (1985), *Diffusion Defect Data* 42, 17.

Murch, G. E., Thorn, R. J. (1978), *Philos. Mag. A*38, 125.

Murch, G. E., Thorn, R. J. (1979), *J. Phys. Chem. Solids* 40, 389.

Murray, A. D., Murch, G. E., Catlow, C. R. A. (1986), *Solid State Ionics* 18/19, 196.

Nowick, A. S. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 143.

Nowick, A. S., Berry, B. S. (1972), *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic.

Peterson, N. L. (1975), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Nowick, A. S., Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic.

Peterson, N. L. (1978), *J. Nucl. Mater.* 69/70, 3.

Peterson, N. L. (1983), *Int. Met. Rev.* 28, 65.

Peterson, N. L. (1984), *Mater. Sci. Forum* 1, 85.

Petuskey, W. T. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion*: Murch, G. E., Birnbaum, H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 179.

Philibert, J. (1985), *Diffusion et Transport de Matie're dans les Solides*. Paris: Les Editions de Physique.

Pontikis, V. (1990), in: *Diffusion in Materials*: Laskar, A. L., Bocquet, J. L., Bre'bec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic, p. 37.

Reutt-Robey, J. E., Doren, D. J., Chabel, Y. J., Christman, S. B. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 61, 2778.

Rhead, G. E. (1989), *Int. Materials Reviews* 34, 261.

Rothman, S. J. (1984), in: *Diffusion in Crystalline Solids*: Murch, G. E., Nowick, A. S. (Eds.). New York: Academic, p. 1.

Rothman, S. J. (1990), in: *Diffusion in Materials*: Laskar,

A. L., Bocquet, J. L., Bre'bec, G., Monty, C. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Academic, p. 269.

Rothman, S. J., Peterson, N. L. (1967). *Phys. Rev.* 154, 552.

Rothman, S. J., Peterson, N. L., Robinson, J. T. (1970), *Phys. Status Solidi* 39, 635.

Sanchez, J. M., De Fontaine, D. (1975), *Phys. Rev. Lett.* 35, 227.

Sato, H. (1970), in: *Physical Chemistry-An Advanced Treatise*, Vol. 10: Eyring, H., Henderson, D., Jost, W. (Eds.). New York: Academic, p. 579.

Sato, H. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion*: Murch, G. E., Birnbaum, H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 203.

Sato, H. (1989), in: *Superionic Conductors*: Laskar, A. R., Chandra, S. (Eds.). New York: Academic, p. 439.

Sato, H., Kikuchi, K. (1971), *J. Chem. Phys.* 55, 677/702.

Schilling, W. (1978), *J. Nucl. Mater.* 69/70, 465.

Schrammen, P., Hölzl, J. (1983), *Surface Science* 130, 203.

Siegel, W. (1978), *J. Nucl. Mater.* 69/70, 117.

Smith, R. P. (1953), *Acta Metall.* 1, 578.

Snoek, J. L. (1939), *Physica* 6, 591.

Stark, J. P. (1972), *J. Appl. Phys.* 43, 4404.

Stark, J. P. (1974), *Acta Metall* 22, 1349.

Stark, J. P. (1976), *Solid State Diffusion*. New York: Wiley.

Stokes. H. T. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion*: Murch, G. E., Birnbaum, H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME, p. 39.

SubbaRao, E. C. (1985), *Diffusion Defect Data* 41, 1.

Suzuoka, T. (1961), *Trans. Jpn. Inst. Met.* 2, 25.

Vineyard, G. H. (1957), *J. Phys. Chem. Solids* 3, 121.

Viswanathan, R., Burgess Jr., D. R., Stair, P. C., Weitz, E. (1982), *J. Vac. Sci. Technol.* 20, 605.

Völkl, J., Alefeld, G. (1975), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Nowick, A. S., Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic, p. 231.

Warburton, W. K., Turnbull, D. (1975), in: *Diffusion in Solids: Recent Developments*: Nowick, A. S., Burton, J. J. (Eds.). New York: Academic, p. 171.

Wert, C. A. (1970), *J. Phys. Chem. Solids* 31, 1771.

Willis, B. T. M. (1978), *Acta Crystallogr.*, *Sect. A*34, 88.

Zabel, H. (1984), in: *Nontraditional Methods in Diffusion.* Murch, G. E., Birnbaum. H. K., Cost, J. R. (Eds.). Warrendale: TMS/AIME.

Zener, C. (1947), *Phys. Rev.* 71, 34.

Zener, C. (1951), *J. Appl. Phys.* 22, 372.

Zhang, L., Oates, W. A., Murch, G. E. (1988), *Philos. Mag. A*58, 937.

Zhang, L., Oates, W. A., Murch, G. E. (1989a), *Philos. Mag. B*60, 277.

Zhang, L., Oates, W. A., Murch, G. E. (1989b), *Philos. Mag. A*59, 171.

Zhang, L., Murch, G. E. (1990), *Philos. Mag.* Submitted.

3 相变的统计理论

Kurt Binder
Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Federal Republic of Germany
（李华 译 李百秦 校）

目录

符号与缩语表

A	Friedel 相互作用的前置因子
a	晶格间距
a_i	最近邻晶格间距
$\hat{A}, \hat{A}'$	比热的临界幅值
B	序参量的临界幅值
c	浓度
C	比热
C	唯象系数
c	z 方向的晶格间距
c	几何组态集团
Δc	浓度差

$\hat{C},\hat{C}'$	有序磁化率的临界幅值
c_{coex}	共存曲线上的浓度
c_i	格点 i 处的浓度
c_{ijk}	弹性常数
d	维数
$\hat{D}$	临界等温线的临界幅值
d^*	边界维数
E	电场
$\boldsymbol{e}_i$	随机矢量
$\boldsymbol{e}_t(\boldsymbol{k},x)$	声子极化矢量
$F[\Phi(x)]$	自由能函数的算符形式
f	单位因子
F	自由能
ΔF^*	自由能势垒
$F(\varphi)$	自由能泛函
$\tilde{F}$	自由能标度函数
$f,f^{\mathrm{I}},\cdots,f^{\mathrm{IV}},f$	系数
F_0	无序相的背景自由能
f_{c0}	粗化晶粒的自由能
$f_{\mu\nu}$	四极矩张量
F_{reg}	自由能的背景部分
g	结构函数中的常数因子
$\boldsymbol{G}$	倒易晶格矢量
$G(x)$	序参量相关函数
$\tilde{G}(x,\xi)$	相关函数的标度函数
$\hat{G}$	相关函数的临界幅值
$G(x,\xi)$	序参量的相关函数
g_{nc}	多自旋相关函数
$\boldsymbol{H}$	有序场
$\boldsymbol{H}$	磁场
$\mathscr{H}$	哈密顿量
$\tilde{\boldsymbol{H}}$	标度的有序场
h,h_c	均匀磁场，临界值
$\boldsymbol{H}_R$	随机场（杂质引起）
i	不同格点的编号及指数
J	两相似原子占据近邻格点时的能量增量
J	交互作用
$\tilde{J}$	交互作用的傅里叶变换

J_{ij}	自旋 i,j 之间的交互作用(随机情况)
J_m	磁相互作用的强度
J_{nn}	最近邻相互作用
J_{nnn}	次近邻相互作用
$\boldsymbol{k}$	声子波矢
K_1,K_2	唯象系数
k_B	玻尔兹曼常量
k_F	费米波数
L	晶粒长度
$\mathscr{L}$	拉格朗日量
M	周期(图3-10)
M	磁化强度
M_i	原子质量
m_μ	亚晶格磁化强度
M_s	自发磁化强度
N	聚合度
n_α	α 状态的格点
p	压强
$\boldsymbol{P}$	极化
p	介电极化
$P(J)$	随机变量 J 的统计分布
$P(\{S_i\})$	组态$\{S_i\}$出现的概率
p^+	自旋向上的概率
p^-	自旋向下的概率
p_b	朗道方程中的参数(双临界点)
Q	简正坐标
$\boldsymbol{q}_a$	倒易晶格的基矢
q_{max}	$\chi(q)$达到最大时的 q 值
q^*	非零波数
q_{EA}	Ising 自旋玻璃的序参量
r	朗道展开中的唯象系数
R	相互作用的有效范围
R	J_{nn}和 J_{nnn}之比
R^*	液滴的临界半径
R_i^l	元胞 i 中原子 l 的位置
r,r'	朗道方程中的系数
r_c	锥形聚合物的半径
S	熵

$S(\boldsymbol{q})$	结构因子
$S(\boldsymbol{q},\omega)$	散射函数
$\boldsymbol{S}_i,\boldsymbol{S}_j$	磁矩方向的单位矢量
t	时间
t	约化温度$1-T/T_0$(§3.2.2)
T_0	r 改变符号时的温度
T_1	亚稳相消失时的温度
T_b	双临界点
T_c	临界温度
t_{cr}	渡越时的简约温度
T_L	Lifshitz 点
$T_{\lambda(x)}$	^{4}He 超流相变温度
T_t	三临界点温度
u	唯象系数
u	朗道方程中的系数
U	焓
$\boldsymbol{u}_i$	位移矢量
U_d	d 维球表面
v	朗道方程中的系数
$v(\|x\|)$	Friedel 势
V	热力学系统的总体积
$V(x_i-x_j)$	两粒子对相互作用
V_{ab}	A,B 原子间相互作用
w	朗道方程中的系数
W	经典力学中的作用
$\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}_v,\boldsymbol{x}_\mu,\boldsymbol{x}_a$	位置矢量及其分量
z	动力学临界指数
z	坐标(位置矢量)
z	坐标数
Z	配分函数
z	标度变量
α_{1m},α_2	相图中的相符号
α_m	磁化相
α_n	非磁化相
$\alpha(x)$	金属合金的短程序参量
α,α'	与比热有关的临界指数
β	与序参量有关的指数
$\hat{\Gamma}$	磁化率的临界幅值

γ,γ'	与磁化率有关的临界指数
Γ_0	唯象速率因子
δ	临界等温线上的临界指数
$\delta_{\mu\nu}$	Kronecker 符号
ε	粒子的结合能
ε_{ik}	应力张量
η	在 $T_c\|\varepsilon_{ik}$处与关联衰减有关的指数
λ	波长
λ	声学支标记
Λ	改变长度度量的因子
μ	化学势
μ	自旋平均磁矩
$\Delta\mu$	化学势差
μ_{coex}	共存相的化学势
ν	与相关长度有关的指数
ξ	相关长度
ξ_i	浓度差[方程(3-126)]
ρ	密度
$\rho(x)$	电荷密度分布函数
τ	特征时间
φ	Friedel 势的相移
Φ	序参量
$\Phi(x)$	序参量密度
Φ_i	两个亚晶格的浓度差
Φ_{ms}	亚稳态的序参量
Φ_s	失稳曲线
$\chi(q)$	与波矢有关的磁化率
χ_{el}	介电张量
χ_T	序参量响应函数
χ_T	等温磁化率
χ_T	交错磁化率
Ψ	两亚晶格的浓度差
$\Psi^{I,II}$	DO_3结构的序参量
Ψ_α	质量密度波振幅
ω	特征频率(涨落)
$\bar{\omega}$	标度函数
AF	反铁磁
cg	晶粒(指标)

coex	共存(指标)
CV	集团变分法
DAG	镝铝石榴石
ESR	电子自旋共振
f. c. c.	面心立方
LRO	长程有序
MC	Monte-Carlo 方法
MD	分子动力学
MFA	平均场近似
MFA	分子场近似
ms	亚稳态
NMR	核磁共振
P	顺磁
sc	简单立方
SF	自旋反转
SRO	短程有序

3.1 引　言

本章讨论材料相变的基本理论、概念及其统计热力学基础。在过去几十年的时间中，人们对此领域进行了广泛地研究，并发表了大量的文献，例如，关于临界现象的统计理论的专题论文集迄今共有 12 卷（Domb 和 Green，1972—1976；Domb 和 Lebowitz，1983—1988）。还有一些介绍性的内容完整的教科书（Stanley，1971；Ma，1976；Patashinskii 和 Pokrovskii，1979），以及对朗道相变理论有深入理解（Tolédano 和 Tolédano，1987）的参考书。

本章不可能对相变理论进行透彻全面地描述，相反，我们旨在给出指导性的综述。本章将简要介绍相变理论的主要物理思想、方法和结果，并对与材料科学特别有关的诸方面加以强调，为本书的其它章节提供一个有用的背景材料。所以对专家来说本章没有涵盖什么新的内容；但对非专家来说，将为进一步的阅读提供指导。为了能成为一前后联系、通俗易懂的教科书，作者对本章材料进行了必要的人为选择，这体现了作者的兴趣和知识。DeFontaine 和 Khachaturyan 分别发表了与本章内容互补的综述。DeFontaine（1979）的文章强调了固溶体的组态热力学；而 Khachaturyan（1983）的文章则强调了固体中的结构相变理论（Bruce 和 Cowley 曾在 1981 年从不同的角度对此进行了讨论）。该领域还有许多教科书，这些教科书有的着重于特殊类型材料的相变，例如合金（Tsakalakos，1984；Gonis 和 Stocks，1989），磁性材料（DeJongh 和 Miedema，1974；Ausloos 和 Elliott，1983），铁电体（Blinc 和 Zeks，1974；Jona 和 Shirane，1962），液晶（Pershan，1988；De Gennes，1974），聚合物材料（Flory，1953；De Gennes，1979）等；或者侧重于一些特定类型的相变，例如公度-非公度相变（Blinc 和 Levanyuk，1986），多临界相变（Pynn 和 Skjeltorp，1983），一级相变（Binder，1987a），马氏体转变（Nishiyama，1974），玻璃化相变（Jäckle，1986；Angell 和 Goldstein，1986；Cusack，1987；Zallen，1983），渗流相变（Stauffer，1985），熔化（Baus，1987），浸润相变（Dietrich，1988；Sullivan 和 Telo da Gama，1985），金属绝缘体相变（Mott，1974；Friedman 和 Tunstall，1978）等。另有一些工作则集中在研究相变的特定方法上：从随机相近似方法（Brout，1965）和有效场理论（Smart，1966）到先进技术，例如场论（Amit，1984）或实空间重整化（Burkhardt 和 van Leeuwen，1982），以及利用 Monte Carlo 方法（Binder，1979，1984a；Mouritsen，1984；Binder 和 Heermann，1988）或者分子动力学技术（Ciccotti 等，1987；Hochney 和 Eastwood，1988；Hoover，1987）来进行相变的计算机模拟研究等。对于统计力学中的特定模型（Baxter，1982）给出了对其相变的确切描述。特别令人感兴趣的还有：临界现象的动力学（Enz，1979）和一级相变动力学（Gunton 等，1983；Koch，1984；Binder，1984b，1989；Haasen 等，1984；Zettlemoyer，1969；Abraham，1974；Gunten 和 Droz，1983）。一级相变动力学这个专题在本书的其余两章（第 4 章和第 7 章）中讨论，本章不予以考虑。

• p. 150 •

在本章，我们将在唯象的宏观层次上简要地讨论相变统计热力学（3.2 节），即一级、二级相变的朗道理论，临界和多临界现象，以及相变涨落动力学、固体中的急冷无序效应。第二部分（3.3 节）从系统的“模型哈密顿”出发，进行必要的“微观”研究。这些模型的统计力学处理自然地导致了考虑某些计算方法，即基于分子场理论及其推广的一些方法，以及以计算机模拟技术为基础的一些方法。因为在固体材料中亚稳态普遍存在，例如金刚石是固态碳的亚稳形态，而石墨是稳定相，我们将在 3.4 节中对亚稳态的统计热力学做一些说明。

3.2 唯象概念

本节总结了相变理论的一些主要事实并介绍了专用术语。我们的讨论并不力求完整，我们将讨论一些能体现主要研究精神的例题，其中包括临界现象和标度律。

3.2.1 序参量和朗道对称性分类

表 3-1 各种系统中相变的序参量

系统	相变	序参量
液气	凝聚/蒸发	密度差 $\Delta\rho=\rho_l-\rho_g$
液态二元混合物	分离	浓度差 $\Delta c=c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)}$
向列相液体	取向序	$\frac{1}{2}\langle 3(\cos^2\theta)-1\rangle$
量子流体	正常流体⇌超流	$\langle\psi\rangle$（ψ：波函数）
液固	熔化/结晶	ρ_G（$\boldsymbol{G}$=倒点阵基矢）
磁性固体	铁磁（T_c）	自发磁化 $\boldsymbol{M}$
	反铁磁（T_N）	亚晶格磁化 $\boldsymbol{M}_s$
固态二元混合物	分离	$\Delta c=c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)}$
AB	亚晶格有序	$\psi=(\Delta c^{\mathrm{I}}-\Delta c^{\mathrm{I}})/2$
介电固体	铁电（T_c）	极化 $\boldsymbol{P}$
	反铁电（T_N）	亚晶格极化 $\boldsymbol{P}_s$
分子晶体	取向有序	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$

表 3-1 列举了能够存在诸多相的凝聚态物质系统，这些相决定于外部热力学参量例如压强（p）、温度（T）、电场或磁场（E，H）。我们假定基于一些广延热力学变量（即正比于系统的体积）可以区别这些相，这些广延量就是序参量（表 3-1 举例）。我们将用 Φ 表示序参量，H 表示与其共轭的热力学变量，即有序场。利用热力学势 F，它以场 H（与体积无关的“热力学强度量”），和温度 T 作为“自然变量”，我们有

• p. 151 •

$$\Phi=-(\partial F/\partial H)_T \tag{3-1}$$

另一微商为熵，

$$S=-(\partial F/\partial T)_H \tag{3-2}$$

以铁磁体为例，其序参量为磁化强度 M，如果是铁电体，则序参量就是介电极化矢量 $\boldsymbol{P}$，

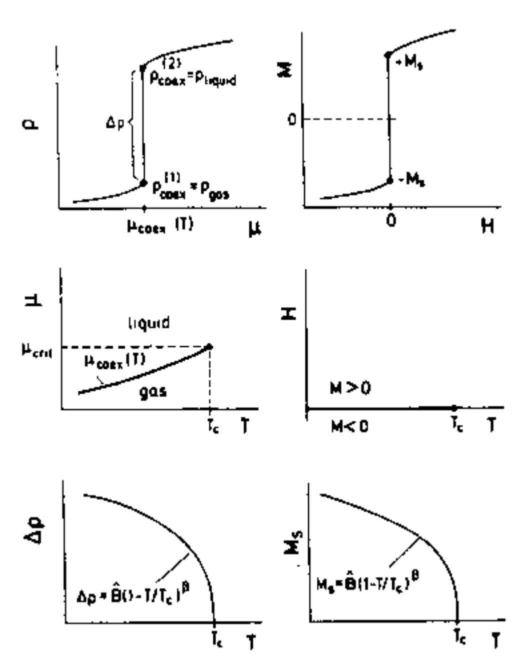


图 3-1 流体磁体的类比。在 $\mu_{coex}^{(T)}$ 附近改变化学势 μ，密度 ρ 的值从气液共存线的气相枝（$\rho_{gas}=\rho_{coex}^{(1)}$）跃变至液相枝（$\rho_{liquid}=\rho_{coex}^{(2)}$）（左上图）。类似地，在改变（内部）磁场 H 时，磁化强度 M 从自发磁化的负值（$-M_s$）跃变至正值（右上图）。在 μ-T 平面上气液一级相变终止于临界点（μ_c，T_c）。在临界点处相变是二级的，而正负自发磁化的共存线只是 $H=0$（$T<T_c$）（中图）。序参量（密度差 $\Delta\rho$，或者是自发磁化强度 M_s）在 T_c 附近按指数律趋近于零（下图）

$$\boldsymbol{M}=-(\partial F/\partial \boldsymbol{H})_T \qquad (3\text{-}3a)$$

$$\boldsymbol{P}=-(\partial F/\partial \boldsymbol{E})_T \qquad (3\text{-}3b)$$

很明显，对于任何材料均可写出类似的热力学关系，但当有序场存在某一特定值时，某个物理量在两个不同值间存在跃变奇异性。这个量可以称为“序参量”，这意味着有序场取这些数值时，系统发生一级相变，此处热力学势 F 的一阶导数存在奇异性。在这种相变中两相可以共存；例如，液气相变发生时化学势相等 $\mu=\mu_{coex}$（T），密度不同的两相可以共存；无外磁场的铁磁体中，自发磁化方向相反的两相可以共存。流体和磁体之间的相似性（图 3-1）很多，因为（μ，T）或（H，T）图上的一级相变线在两种情形下都终止于可以用相同临界指数表征的临界点（如下所示），然而流体和磁体的一级相变存在重要差别，在磁性问题上，哈密顿量存在与磁场方向有关的对称性；改变磁场方向并同时反转磁化强度，则哈密顿量不变。由于这一对称性，相变线必然会在 $H=0$ 处出现。相反地，如果系统在 $H=0$ 时处在正向或负向自发磁化强度的单畴态，这种对称性被破坏；这就是“自发对称破缺”。

• p. 152 •

而流体的气液相变则不存在这类明显的对称性。结果是在 μ-T 图上曲线 μ_{coex}（T）为一非平庸函数，没有简单的对称操作作用在气相原子上，将气相转变为液相，反之亦然。在非混合的二元流体或固体混合物系统的不同相中同样缺乏这类对称性，其中序参量为浓度差，$\Delta c=c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)}$，请见表 3-1，其中亚晶格有序二元固溶体确实存在对称性。在像黄铜（β-CuZn）一类的合金中，序参量是两亚晶格相对浓度之差，$\psi=(\Delta c^{1}-\Delta c^{j})/2$。由于在物理上两亚晶格是等价的；因此对应于两亚晶格之间的交换，哈密顿量具有对称性，这意味着 ψ 改变符号，就像当 $H=0$ 时的铁磁体那样（图 3-1）。以合金的有序无序相变为例，两个亚晶格的排列交换对称性会发生自发破缺，与序参量共轭的“有序场”是两个亚晶格的化学势之差，因此在实验上不能直接得到这个有序场。此情形可与简单反铁磁的情况进行类比，序参量为“交错磁化强度”（两亚晶格的磁化强度差），从一亚晶格到另一亚晶格时共轭有序场将改变方向（“交错场”）。尽管这类场的作用不容易被直接测量，但它们为相变的描述提供了有用的概念。

在相变的相似性方面，有一个容易混淆的问题。即不同的相变对应于不同的统计系综。对于气液相变，我们可以通过流体压强来控制化学势，那么用巨正则系综描述才有

意义。但是，对于二元混合物（AB），其有序场为两类元素间的化学势之差 $\Delta\mu=\mu_A-\mu_B$。在 $\Delta\mu$ 为外部控制变量的系综里，A 原子将可以转变成 B 原子，反之亦然。实验上人们当然不可能拥有一个可以和粒子库自由交换粒子的混合物，实际的是保持固定相对浓度 c 的混合物。（只有像金属氢化物和金属氧化物这类间隙式合金，才能够实现与气源间的平衡。）因此用一正则系综而不是巨正则系综来描述此类实验，(T, c) 为独立变量。图3-1中很明显，在一用正则系综描述的流体系统中，一级相变表现为两相共存区。在一给定浓度 ρ 下，满足 $\rho_{gas}<\rho<\rho_{liquid}$，如果界面对热力学势的贡献可以忽略不计，可以用杠杆原理给出两个共存相的对应量。同样地，对于二元混合物，两相共存区的浓度 c 满足 $c_{coex}^{(1)}<c<c_{coex}^{(2)}$时，亦是如此。这些不同的统计系综对所考虑系统的动力学性质亦有重要影响：在浓度不变的二元混合物中，同样在密度不变的流体中，其序参量是保守量，但是在化学势不变的流体中，序参量不是保守量。后一种情况会出现在物理吸于表面附单原子层的液气相变中，在其中可以与环境气相交换原子以保持吸附层的相平衡。

• p. 153 •

我们下面要讨论的一个重要问题是相变的级数。在图 3-1 上部所示的实例中，相应的热力学势的一阶导数具有跳跃奇异性，那么这类相变被称作一级相变。但是，如果我们将铁磁体从零磁场强度的顺磁相冷却下来，在临界温度 T_c 下，自发磁化连续地生成（图 3-1 的下半部分）。类似地，将 β-CuZn 合金从无序固溶态（体心立方相）冷却时，在临界温度 [$T_c=741$K，请看 Als-Nielsen (1976)] 亚晶格有序连续地生成。虽然这些连续相变的热力学势的一阶导数是光滑和连续的，但是二阶导数具有奇异性，那么这些相变也就被称为二级相变。例如，铁磁体的等温磁化率 χ_T 和比热具有典型的指数律奇异性（图 3-2）：

$$\chi_T \equiv -(\partial^2 F/\partial H^2)_T \underset{T\to T_c}{=} \begin{cases} \hat{C}(T/T_c-1)^{-\gamma}, T>T_c \\ \hat{C}'(1-T_c/T)^{-\gamma'}, T<T_c \end{cases} \tag{3-4}$$

$$C_H \equiv -T(\partial^2 F/\partial T^2)_{H=0} \underset{T\to T_c}{=} \begin{cases} \hat{A}(T/T_c-1)^{-\alpha}, T>T_c \\ \hat{A}'(1-T/T_c)^{-\alpha'}, T<T_c \end{cases} \tag{3-5}$$

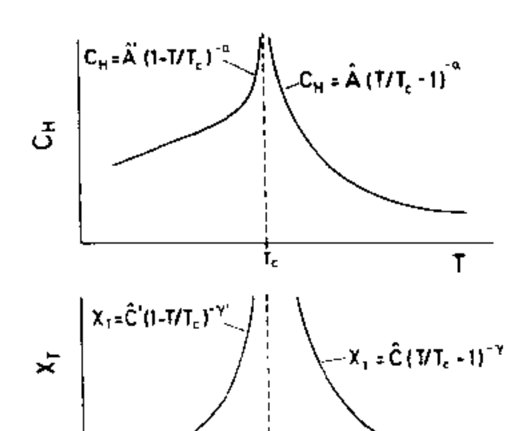
式中，α，α'，γ 和 γ' 为临界指数，而 $\hat{A}$，$\hat{A}'$，$\hat{B}$，$\hat{C}$ 和 $\hat{C}'$ 称为临界幅值。请注意，$\hat{B}$ 和 β 涉及到自发磁化序参量（图 3-1），

$$M_S \underset{T\to T_c}{=} \hat{B}(1-T/T_c)^{\beta} \tag{3-6}$$

方程（3-5）描述的比热行为可以立即推广到铁磁体以外的其它系统，例如反铁磁体，临界点附近的液气系统以及有序无序相变附近的黄铜系统；但是我们必须记住，H 这时为相应的有序场。实际上，这种推广对于方程（3-4）也同样成立，但是 χ_T 的物理意义就要相应地改变。对于一个双亚晶格反铁磁体，其有序场是在两个亚晶格间改变方向的“交错场”，因此它是反铁磁体的序参量的热力学共轭量。尽管这类场一般地不能在实验中使用，二阶导数 χ_T（这里它被称作“交错磁化率”）可以在实验上通过磁性中子漫散射获得，下面将作讨论。类似地，对于有序合金 β-CuZn，H 代表两亚晶格间的化学势差；响应函数 χ_T 则具有物理意义，它度量了 X 射线或中子漫散射的峰强度。（这一散射峰出现在所考虑亚晶格的超晶格布拉格特征点处。）最后，在图 3-1 中所讨论的气液相变中，H 为化学势，而且 χ_T 为系统的等温压缩率。

• p. 154 •

临界点处热力学势的二阶导数的发散［方程（3-4），（3-5），图 3-2］与发散的序参量涨落的相关长度有关（图 3-2）。这将在3. 2. 2 节作更详细的讨论。因此有关相变的任何讨论必须从序参量开始。朗道理论试图将热力学势展开为序参量的级数（Tolédano 和 Tolédano，1987），并对于相变是一级相变还是二级相变给出统一的描述（请看 3. 2. 3 节）。



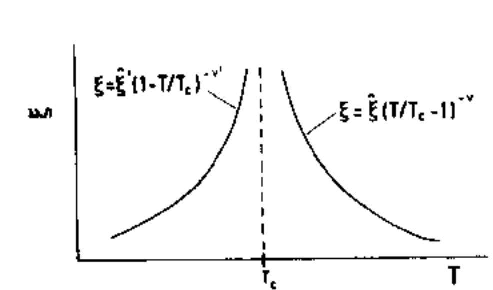


图 3-2　临界点 T_c 附近几个物理量随温度变化的示意图：比热 C_H（顶部），有序“磁化率” χ_T（中部）和序参量涨落的关联长度 ξ（底部）。如图所示，随着 T 趋近于 T_c，物理量呈指数律变化

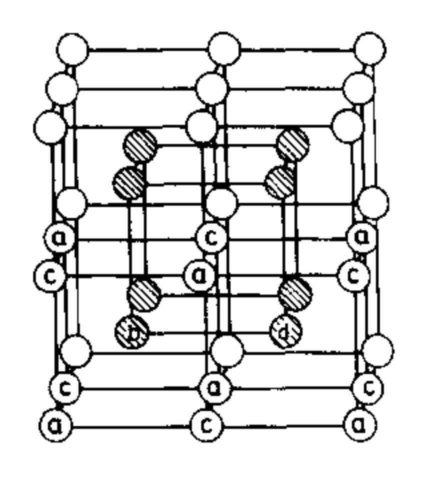
我们先来确定序参量的种类，因为这将显著地影响朗道展开式的性质。在方程（3-1）和（3-4）至（3-6）中，我们将有序场 H 和序参量 Φ 作为标量来处理；这也适用于气液相变和二元混合物的相分离，以及单轴铁磁体或反铁磁体以及单轴铁电体或反铁电体，等等，并且适用于合金或混晶（固溶体）的有序无序相变，然而当只有两个亚晶格需要考虑时，还会出现序参量具有矢量或者张量特性的情况。很显然，对于各向同性的铁磁体或各向同性的铁电体，其序参量在三维空间是一个矢量［方程（3-3）］。具有平面各向异性的系统也很有意义，例如 $\boldsymbol{M}$ 或 $\boldsymbol{E}$［方程（3-3）］必须位于某个平面内，因此一个平面矢量可以作为序参量。但是，为了描述反铁磁序和具有多亚晶格的有序无序相变，则需要用多维的序参量，而且该序参量分量的个数（即“序参量维度”）由结构复杂程度来决定，而与空间维数无关。考虑一些特殊的实例最能理解这一点。例如 Fe—Al 合金的有序问题（图 3-3），在无序的 A2 相中，Fe 原子和 Al 原子随机地分布在格点上，与所考虑的浓度一致（尽管可能存在一些短程序），在有序的 B2 相（FeAl 结构）中 bcc 晶格分裂成两个相互穿插的简立方（sc）亚晶格，其中一个亚晶格被 Fe 原子优先占据，另一个为 Al 原子优先占据。这与 β-CuZn 中的有序化是相同的（单分量）。这里有意思的是发生在 DO_3 结构中的进一步“对称破缺”（发生在 Fe_3Al 相），这里必须区别 a，b，c，d 四个面心立方（f. c. c. ）亚晶格。尽管亚晶格 a 和 c 的浓度仍然相等，亚晶格 b 和 d 间发生进一步的对称破缺，这样导致了只有一套亚晶格（例如，d）为 Al 原子优先占有，其余的亚晶格则为铁原子优先占据。然而，亚晶格（a，c）和（b，d）的位置可以互换；因而需用双分量的序参量描述这一结构，即（Dünweg 和 Binder，1987）

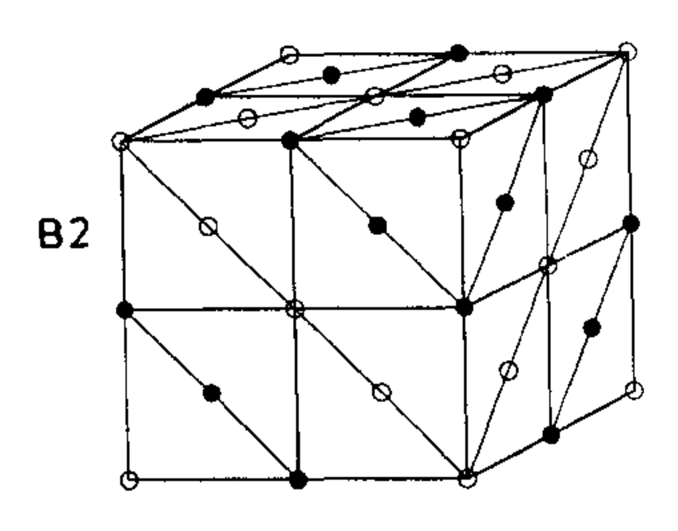
• p. 155 •

$$
\begin{aligned}
\psi^1 &= m_a - m_c + m_b - m_d \\
\psi^2 &= -m_a + m_c + m_b - m_d \\
m_\mu &\equiv (1/N)\sum_{i\in\mu}(2c_i - 1)
\end{aligned}
\qquad (3\text{-}7)
$$

式中，c_i 是格点 i 的浓度，m_p 是赝自旋意义上的亚晶格"磁化强度"。以 $m=8$个分量的有序为例，我们可以考虑f.c.c.反铁磁体 MnO，如图3-4所示，磁性结构由一些铁磁序平面上的反铁磁体排列构成。如果是单轴各向异性有序，由于有6种可能的平面取向（并且系统可以有12种不同的畴共存），我们将有 $m=6$。因为在各向同性系统中，序参量有两个附加的角度自由度，在空间的每一个平面上固定磁化强度的取向，导致 $m=8$。为了描述固态^{3}He 的有序化，需要具有更多分量数目的序参量。甚至 $m\to\infty$，这被称为球模型（Berlin 和 Kac，1952；Joyce，1972）。从理论观点看，这是一个有用的极限。

• p. 156 •





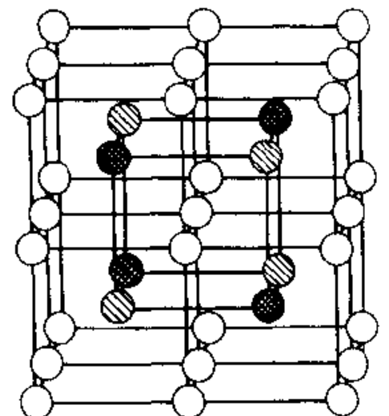


图 3-3　具有 B2 结构（上图）和 DO_3 结构（下图）的体心立方点阵。上图表明了四套亚晶格 a，b，c 和 d 的分布。在 A2 结构中，A，B 原子的平均浓度在四套亚晶格中是相同的，而在 B2 结构中，b，d 亚晶格上是相等的（例如：理想配比的 FeAl，Fe 在 a，c 亚晶格上；Al 在 b，d 亚晶格上）。在 DO_3 结构中，a，c 亚晶格中的浓度仍然相同，而 b，d 亚晶格中的浓度有差异（例如：理想配比的 Fe_3Al，其中 Al 原子在 b 亚晶格上；其余所有亚晶格均为 Fe 原子所占据）　[摘自 Dünweg 和 Binder（1987）]

图 3-4　MnO 结构的示意图。此图表明 fcc 点阵分解成两套磁化强度取向相反的铁磁亚晶格（分别由实心和空心圆代表）。每一亚晶格都是由平行密堆面组成（每个面上原子均组成三角点阵）。请注意在 fcc 晶体中，这些面有六种等价的取向

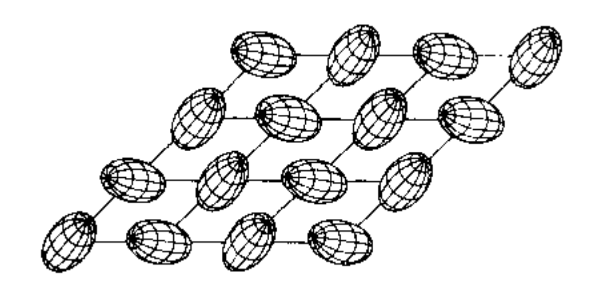


图 3-5　对位 H_2 晶体点阵面的示意图，图中标明了椭球 H_2 分子的取向序

除了这种 m 维矢量模型表示的序参量，表 3-1 举例说明有必要考虑具有张量性质的序参量。在分子晶体中例如对位 H_2（图 3-5），N_2，O_2 和 K（CN）以及液晶中可以用张量表示序参量。

对于铁磁序或反铁磁序来说，其原子自由度就是磁偶极矩的自由度，对于铁电序或反铁电序即为电偶极矩，在图 3-5 中，分子的自由度就是其电四极矩张量：

$$f_{\mu\nu}=\int \mathrm{d}x\rho(x)\left(x_\mu x_\nu-\frac{1}{3}\sum_{\lambda=1}^{3}x_\lambda^2\delta_{\mu\nu}\right) \tag{3-8}$$

式中，$\rho(x)$是分子的电荷密度分布函数，$x=(x_1, x_2, x_3)$，$\delta_{\mu\nu}$是 Kronecker 符号。

恰当选择特定系统的序参量需要详细的物理知识，而系统中具有不同自由度的物理量的耦合经常使选择复杂化，例如，一种铁磁材料在顺磁相下为立方相，随着自发磁化的生成，由于磁致伸缩耦合变成了四方相，[这种情况更详细的讨论，请看 Grazhdankina (1969)]。很清楚，在这个实例中自发磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 是“初级序参量”，而“二级序参量”是四方畸变（$c/a-1$），这里 c 是与磁化方向平行的晶格间距，a 是与磁化方向垂直的晶格间距。对于纯粹的结构相变，所有自由度都来源于原子位移，初级和二级序参量的区分是很微妙的（Tolédano 和 Tolédano，1987）。

简单起见，我们将朗道理论公式化，只有一个标量序参量密度 $\Phi(\boldsymbol{x})$。假设这一密度在相变点附近非常小，并且在空间变化缓慢。我们可以通过在 d 维空间中合适的晶粒体积 L^d 上对微观变量求平均来获得这一密度。例如，在各向异性铁磁体中微观变量是与格点 i 处磁矩取向一致的自旋变量，$\Phi_i=\pm1$；在 β-CuZn 一类的有序合金中，微观变量是 i 单元中 Cu 在两个亚晶格 Ⅰ、Ⅱ 间的浓度差，$\Phi_i=c_i^{\mathrm{I}}-c_i^{\mathrm{II}}$；在合金 AlZn 中，微观变量是 Al 在格点 i 上的局部浓度 c_i（如果 i 被 Al 占据，$c_i=1$，否则 $c_i=0$）和临界浓度 c_{crit}之差，$\Phi_i=c_i-c_{\mathrm{crit}}$。在所有的情况下 $\Phi(\boldsymbol{x})$ 可以被定义为连续空间中的一个有序参量场：

• p. 157 •

$$\Phi(\boldsymbol{x})=\sum_{i\in L^d}\Phi_i/L^d \tag{3-9}$$

$\boldsymbol{x}$ 为“体积”L^d 的重心。如何合适选取晶粒单元的线性尺度 L 将在以后讨论，很明显，为使连续性描述具有意义，它必须大于晶格间距。假设 $F[\Phi(\boldsymbol{x})]$是自由能泛函：

$$\frac{1}{k_\mathrm{B}T}F[\Phi(\boldsymbol{x})]=\frac{F_0}{k_\mathrm{B}T}+\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\left\{\frac{1}{2}r\Phi^2(\boldsymbol{x})+\frac{1}{4}u\Phi^4(\boldsymbol{x})-\frac{H}{k_\mathrm{B}T}\Phi(\boldsymbol{x})+\frac{1}{2d}[R\nabla\Phi(\boldsymbol{x})]^2\right\} \tag{3-10}$$

式中，F_0 是无序相的背景自由能，r、u 和 R 是唯象系数。（实际上，下面将看到，R 可以被解释为各原子自由度 Φ_i 之间相互作用的有效范围。）显然，方程（3-10）是 $F[\Phi(\boldsymbol{x})]$ 以 $\Phi(\boldsymbol{x})$和 $\nabla\Phi(\boldsymbol{x})$为幂的 Taylor 级数展开，其中只保留最低幂次项。当系数 u 和 R^2 在 T_c 处为正值时，才有物理意义。随着某个变量（在这里是温度）发生变化，系数 r 在相变时改变符号时 Φ 才可定义为二级相变的序参量，

$$k_\mathrm{B}Tr=r'(T-T_c) \tag{3-11}$$

注意在方程（3-10）中我们假设了一种对称性，以免在 $H=0$ 时序参量的符号改变，所以不会出现 $\Phi^3(\boldsymbol{x})$等奇数幂次项，磁体（在铁磁体中无外磁场条件下，磁化没有择优取向）和合金（β-CuZn 一类）中的亚晶格有序（因为在图 3-3 中，Cu 原子无论是优先占据亚晶

格 a，c．还是优先占据亚晶格 b，d，这两种情况都是对等的）就是这样，但是一般情况不是这样（例如在 Cu_3Au 的结构描述中，或者是在被 $\sqrt{3}$ 结构的石墨吸附的稀有气体的有序中，不出现三次项，下面将作讨论）。

为了理解并利用方程（3-10），首先考虑完全均匀的情况，$\nabla\Phi(\boldsymbol{x})=0,\Phi(\boldsymbol{x})\equiv\Phi_0$；那么 $F[\Phi(\boldsymbol{x})]$ 是标准的热力学 Helmholtz 自由能函数，为了确定热力学平衡态，需以 Φ 为变量对 F 求极小值，$\int d\boldsymbol{x}=V$ 是系统的总体积。因此，

$$\frac{1}{k_BTV}\left(\frac{\partial F}{\partial\Phi_0}\right)_T\bigg|_{H=0}=r\Phi_0+u\Phi_0^3=0 \tag{3-12}$$

其解为

$$\begin{aligned}&\Phi_0=0, && T>T_c\\ &\Phi_0=\pm(-r/u)^{1/2}=\pm(r'/k_Bu)^{1/2}(T_c/T-1)^{1/2}, && T<T_c\end{aligned} \tag{3-13}$$

因此当 T 减小而经过 T_c 时方程（3-10）和（3-12）确实产生二级相变。当 $T<T_c$ 时，发生以 H 为函数的一级相变，这是因为当 H 改变符号，Φ_0 从 $(-r/u)^{1/2}$ 跳变至 $-(-r/u)^{1/2}$。图 3-1 中确切地描述了这种行为，满足 $\beta=1/2$，$\hat{B}=(r'/k_Bu)^{1/2}$ 和 Φ_0（$H=0$）$=M_s$。

然而在方程（3-10）中如果 $u<0$，则人们不仅不能在四次项处停止展开，还必须包括一项 $\frac{1}{6}v\Phi^6(\boldsymbol{x})$（现在假设 $v>0$）。在二级相变情况下，当 $T<T_c$ 时，$F[\Phi(\boldsymbol{x})]$ 有两个极小值，这两个极小值在 $T\to T_c$ 时趋于合并，当 $T>T_c$ 时只有在 $\Phi=0$ 处保留一个极小值［图 3-6（a）］。而对于 $T_0<T<T_c$，$F[\Phi]$ 有三个极小值，r 改变符号［$r=r'(T-T_c)$］时的温度 T_0 不同于 T_c，在 T_c 处序参量从 $T>T_c$ 时的零值不连续地跳变至 $(\Phi_0)_{T_c}=\pm(3u/4v)^{1/2}$，请看图 3-6（b）。

• p. 158 •

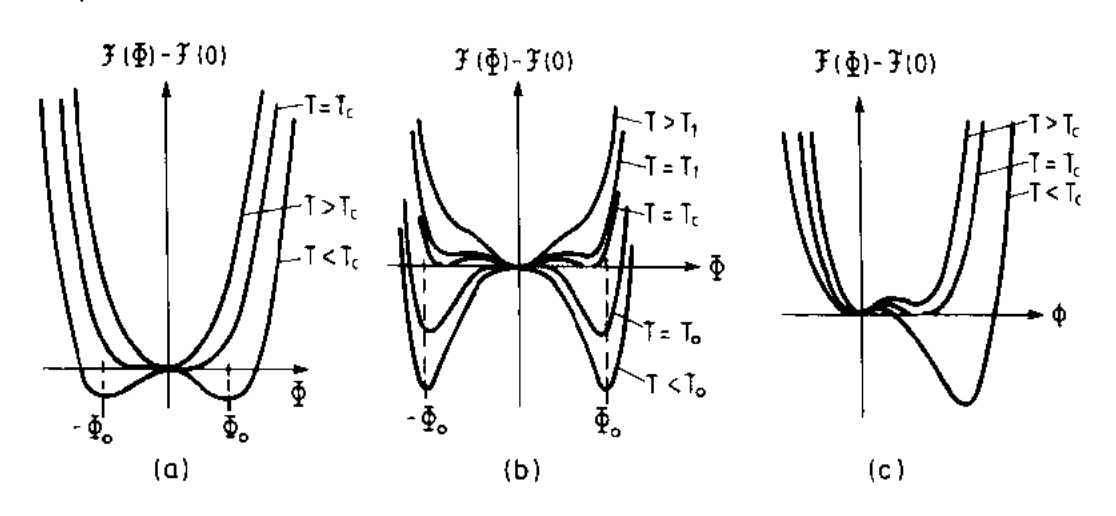


图 3-6 （a）二级和（b）一级相变时朗道自由能作为（标量）序参量 Φ 的函数的变化示意图。（a，b）情形下假定关于 $\Phi=0$ 对称，而（c）中含有立方项

这些结果可以从与方程（3-12）的类比中找到。

$$\frac{1}{k_B TV}\left(\frac{\partial F}{\partial \Phi_0}\right)_T\Bigg|_{H=0} = \Phi_0(r+u\Phi_0^2+v\Phi_0^4)=0 \tag{3-14}$$

其解为

$$\Phi_0^2 = -u/(2v)+\sqrt{(u/2v)^2-r/v}$$

(选择平方根的负号项将产生极大，而不是图 3-6 (b) 中的极小值)。另一方面，我们知道在无序相中$(F-F(0))/(Vk_BT)=0$，根据有序相的自由能等于该值的条件，即

$$(F(\Phi_0)-F(0))/(Vk_BT)=\Phi_0^2\left(\frac{r}{2}+\frac{u}{4}\Phi_0^2+\frac{v}{6}\Phi_0^4\right)_{T=T_c}=0 \tag{3-15}$$

可以得到T_c，经简单的代数处理，由方程 (3-14) 和 (3-15) 可得

$$T_c=T_0+3u^2/(32r'v) \tag{3-16}$$

进而得出“稳定极限”，在高于T_c时，描述无序相中亚稳有序相的极小值在稳定极限处消失，稳定极限由下式给出：

$$T_1=T_0+u^2/(8r'v) \tag{3-17}$$

在 3.4 节中将进一步讨论朗道一级相变理论描述的这类亚稳态以及相关的稳定极限T_0 (对于无序相，$T<T_c$) 和T_1的意义。

在朗道理论中另一个标量序参量系统中一级相变产生的机制是对于Φ的符号改变，F的对称性降低。我们可以用另一个唯象系数w将$\frac{1}{3}w\Phi^3$项加入方程(3-10)。当$u>0$时，$F(\Phi)$有两个极小值［图 3-6 (c)］；当两个极小值相等时，再次发生相变。对于$r=r'(T-T_0)$，当T_c等于下式时，发生上述情况：

$$T_c=T_0+8w^2/(81ur') \tag{3-18}$$

序参量在此从$\Phi_0=-9r/w$跳变至$\Phi_0=0$。无序相中有序态稳定极限也出现，即

• p. 159 •

$$T_1=T_0+w^2/(4ur') \tag{3-19}$$

这里应该强调一个很重要的事实，即图 3-6 中所绘包含几个极小值和极大值的自由能曲线在文献中经常被引用，以致于许多读者相信这些概念是完全精确的。但是，热力学的基本原理表明，在热力学平衡态，热力学势是其变量的凸函数。实际上$F(\Phi)$应该是Φ_0的凸函数，应排除多重极小值！对于图 3-6 (a) 和 3-6 (b) 这意味着对于$T<T_c$，凡满足$-\Phi_0<\Phi<\Phi_0$［Φ_0是方程 (3-13) 或 (3-14) 的解］的态，热力学平衡态不是完全的均匀相，相反地，自由能最低态由$F(\Phi)$的双重切线作图法来决定，而这对应于一个混合相的态（共存相的相对量由熟知的杠杆原理确定）。作为标准，从 van der Waals 的流体状态方程开始，假设$\chi_T=(\partial^2F/\partial\Phi^2)_T<0$，则图 3-6 中位于由双重切线作图法定出的$F(\Phi)$之上的那部分可解释为亚稳态，但实际上$\chi_T<0$的态本质上是非稳态。在 3.4 节中将看到，这个概念只有在平均场理论下才成立，但在统计力学中缺乏任何基本的证据。图 3-6 中所示的图解方法只对局域的晶粒自由能函数有意义［依赖于方程 (3-9) 引入的长度尺度L］，而不是针对总体自由能，请看 § 3.2.2。

在这个枝节问题以后，我们回到朗道展开的一般方程 (3-10)，其中序参量具有矢量或张量的特性。我们怎样找到会出现在朗道展开中的那些项呢？

这个问题基本上有两个答案。最一般的方法是以群论技术为基础的对称性分类方法 (Landau 和 Lifshitz，1958；Tolédano 和 Tolédano，1987)。如果考虑一个特定的模型哈密

顿量 H，另一个直接的方法也是可行的（对用于研究相变的一些统计力学最有用的模型所作的简单讨论，请看 § 3.3.1）。我们可以用公式表示一些微观平均场近似（MFA），如磁性中的有效场近似（Smart，1966）或合金中有序无序现象的 Bragg-Williams 近似（De Fontaine，1979），于是可以直接展开 MFA 自由能。

作为这种方法的一个实例，我们考虑三元合金的一个具体模型，其中每个格点 i 可以被 A，B 或 C 原子占据，假设浓度 $c_A=c_B=c_C=1/3$，还假定如果相邻格点为同种原子时，就获得能量 J。这是 q 态 Potts 模型的一种特殊情形（Potts，1952；Wu，1982），其哈密顿量为

$$\mathscr{H}_{\text{Potts}}=-\sum_{ij} J\delta_{s_i s_j}, s_i=\{1,2,\cdots,q\} \tag{3-20}$$

Potts 自旋的态 1，2 和 3 代表三种不同种类的原子 A，B 和 C，$\langle ij\rangle$ 表示晶格中最近邻对的求和。在 MFA 近似中，我们只是用格点处于状态 α 的比例 n_α 来表示内能 U 和熵 S，并以此建立自由能函数 $F=U-TS$。熵就是这些不同原子随机混和的组态熵，利用 Stirlings 公式，得出熵的标准形式为（参见统汁力学的基本教科书）

• p. 160 •

$$S=-V\sum_{\alpha=1}^{3} n_\alpha \ln n_\alpha \tag{3-21}$$

在内能这一项中，MFA 忽略了相邻格点占据概率之间的关联，因此最近邻对为 α 状态的概率是 n_α^2，在坐标数为 z 的晶格中，每个格点有 $z/2$ 对。因此，

$$U=-\frac{zJV}{2}\sum_{\alpha=1}^{3} n_\alpha^2 \tag{3-22}$$

所以，

$$\frac{F}{Vk_BT}=-\frac{zJ}{2k_BT}\sum_{\alpha=1}^{3} n_\alpha^2+\sum_{\alpha=1}^{3} n_\alpha \ln n_\alpha \tag{3-23}$$

因为每个格点都应有原子占据，我们可以直接根据 n_α 满足约束条件 $\sum_{\alpha=1} n_\alpha=1$ 来求 F 的极小值。为了与朗道展开相联系，我们还可以将 F 用双分量序参量的分量：$\Phi_1=n_1-1/3$ 和 $\Phi_2=n_2-1/3$ 来展开（注意在无序相中 $n_i=1/3$）。这个模型具有一个双分量序参量，而在 Φ_i 和 $-\Phi_i$ 之间不存在对称性。所以立方项确实像预计的那样出现在 F 的展开式中，而对于一个适当定义的序参量，展开式中不会出现线性项

$$\frac{F}{Vk_BT}=-\frac{zJ}{6k_BT}-\ln 3+3\left(1-\frac{zJ}{3k_BT}\right)(\Phi_1^2+\Phi_2^2+\Phi_1\Phi_2)$$
$$+\frac{9}{2}(\Phi_1^2\Phi_2+\Phi_1\Phi_2^2)+\cdots \tag{3-24}$$

正如我们所预料，存在一个温度 T_0（$T_0=zJ/3k_BT$），四次项系数在 T_0 处改变符号。

当然，某个特定的模型不可能描述许多具体的相变，即使有可能用模型哈密顿量来描述，对一些复杂模型用类似于方程（3-20）—（3-24）的方法来求解也需要繁琐的计算。无疑，基于对称性原则的抽象的朗道展开是较为普适的。自从观察到高温无序相一般比出现在低温条件下的有序相更为“对称”这一现象之后就开始了这一研究方法。回想图 3-3 中 Fe－Al 合金的实例：在高温 A2 相，所有四个亚晶格 a，b，c 和 d 是完全等价的。当亚晶格 a，c 的浓度不同于亚晶格 b，d，这种亚晶格之间的排列对称性在 B2 相（FeAl

结构）被打破。进一步的对称破缺发生在B2相至DO_3相的（Fe_3Al结构）相变中；其中亚晶格b的浓度不同于亚晶格d。我们在这些情形中，根据F对于描述无序相的对称群G_0的所有对称操作必须是不变量这一原则，找到了F对序参量Φ的适当的朗道展开式。在有序相中，G_0的一些对称元素消失（自发对称破缺）；余下的对称元素构成G_0一个子群G。F必须对Φ^k项保持不变，其中k为任意阶，这就要求确定可能出现的这些项的特性。

• p. 161 •

用公式系统地表示这一方法需要冗长和精确的说明（Tolédano和Tolédano，1987），与其如此，还不如用简单的实例来说明。假设一个立方晶体存在一个顺电相至铁电相的相变，相变过程中出现自发极化$\boldsymbol{P}=(P_1,\cdots,P_n)$，$n=3$。$F$即为

$$\frac{F[\boldsymbol{P}(x)]}{k_BT}=\frac{F_0}{k_BT}+\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\left[\frac{1}{2}\chi_{el}^{-1}\boldsymbol{P}^2+\frac{1}{4}\left(u\sum_{\mu=1}^{n}P_\mu^4+u'\sum_{\mu<\nu=1}^{n}P_\mu^2P_\nu^2\right)\right.$$

$$\left.+\cdots+\frac{R^2}{2d}\sum_{\mu=1}^{n}(\nabla P_\mu)^2+\cdots\right] \tag{3-25}$$

尽管一个普通的介电材料的二次项将涉及介电张量的倒数，$\sum\limits_{ij}(\chi_{el}^{-1})_{ij}P_iP_j$，对于立方晶体来说这一项是各向同性的。反演对称性要求对于$\boldsymbol{P}\to-\boldsymbol{P}$保持不变，因此不会出现三次项。四次项包含两个“立方不变相”$\sum\limits_i P_i^4$和$(\sum\limits_i P_i^2)^2$。这里我们按照以下原则，即对称性允许的所有项将会自然地出现。在朗道理论的框架中，如果同时满足

$$u>0,\text{和 } u+u'>0 \tag{3-26}$$

方程（3-25）导致二级相变，否则就是一级相变［那么方程（3-25）中要出现六次项，以确保稳定性］。

对于序参量是张量的情况，也可以用这一方法进行处理。例如对于弹性相变（Cowley，1976；Folk等，1976）序参量是应变张量$\{\varepsilon_{ik}\}$。应用求和规则（把展开式中出现两次的指数累加起来），朗道展开为

$$F[\varepsilon_{ik}(\boldsymbol{x})]=F_0+\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\left(\frac{1}{2}c_{iklm}\varepsilon_{ik}\varepsilon_{lm}+\frac{1}{3}c_{iklmrs}^{(3)}\varepsilon_{ik}\varepsilon_{lm}\varepsilon_{rs}+\frac{1}{4}c_{iklmrsuv}^{(4)}\varepsilon_{ik}\varepsilon_{lm}\varepsilon_{rs}\varepsilon_{uv}\right.$$

$$\left.+\cdots+\text{gradient terms}\right) \tag{3-27}$$

式中，c_{iklm}是弹性常数，$c_{iklmrs}^{(3)}$和$c_{iklmrsuv}^{(4)}$是类似的高阶项（“非简谐”）系数。对于绝大多数弹性相变，对称性允许一些非零的$c_{iklmrs}^{(3)}$，因而产生一些一级相变。这类系统的实例有在Nb_3Sn和V_3Si中出现的“马氏体转变”；它们在相变点弹性畸变从零跳变至一小量（$\varepsilon_{ik}\approx10^{-4}$），从而使朗道展开具有意义。请注意，对于强一级相变，朗道理论定量地不是很有用，因为此时Taylor展开中不能忽略高阶项。关于马氏体相变更多的内容，请参阅本书的第6章。

•p. 162•

铁磁相变中，磁化率的倒数χ^{-1}在T_c处为零（方程（3-4）），在铁电相变中，介电极化率的导数在T_c处为零［方程（3-25）］，就像铁磁相变和铁电相变那样。在铁弹相变中，弹性常数之一c_{iklm}在T_c处为零。例如，在KCN中对于弹性常数c_{44}，这类软化被观察到。请注意这个材料已经作为相变的一个实例在序参量是电四极矩张量的相变［方程（3-8）］中被提及，其中描述了哑铃形$(CN)^-$离子的取向；同时，它可以作为弹性相变的实例，

其中序参量是应变张量($\epsilon_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})$)。在许多一级相变中，这种多重性是典型的。因为不同的动力学变量（例如局部介电极化 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x})$，局部四极矩 $f_{\mu\nu}(\boldsymbol{x})$ 和应变张量）可以同时在一个晶体中出现，并且耦合在一起。在朗道展开中，这类耦合是典型的双二次型的能量—能量耦合，即出现各种混合的四次项，例如 $\boldsymbol{P}^2(\boldsymbol{x})\epsilon_{\mu\nu}\epsilon_{\mu'\nu'}u_{\mu\nu\mu'\nu'}$。这同样适于二级相变，不同的是与其中"初级序参量"相关的逆响应函数 $\chi^{-1}{}_T$ 在 T_c 处为零。对于"二级序参量"，对应的响应函数保持有限值。对于一级相变，初级序参量的逆响应函数将在假设温度 T_0（无序相的稳定极限）处为零，但是，在实验中通常不能实现，请看§3.4。在三个局部序参量耦合在一起这类复杂情况中，$K^+(CN)^-$ 是一个很好的实例，因为 $(CN)^-$ 离子也有偶极矩。在 $T=110K$ 处有一个从立方"塑性晶体"相（无长程取向序，CN^- 哑铃可以旋转）至四方畸变、取向有序相的一级相变之后，第二个一级相变出现在 $T=80K$ 处，转变为反铁电相，其中偶极矩有序排列。在这个系统中，只有微观理论（Michel 和 Naudts，1977，1988；De Raedt 等，1981）可以阐明，四极矩 $f_m(\boldsymbol{x})$ 间的弹性互作用（通过声学声子传播）比它们直接的电四极矩与四极矩互作用更为重要。相变的弹性特性正是这种材料的内禀特性。

下面我们简单地讨论有序无序相变的序参量（分量）的构造。图3-3和方程（3-7）举例说明怎样在实空间中展示有序结构和应用合适的点群对称操作。但是，在倒易空间中讨论有序更为方便（请记住除了无序相的布拉格点，有序也出现在倒易晶格中的超晶格布拉格点）。例如，考虑吸附在石墨上的稀有单层气体，在低温和低压下，吸附原子形成与石墨晶格有公度的 $\sqrt{3}$ 结构。这个 $\sqrt{3}$ 结构可以看作是分解成三个亚晶格的三角晶格，这样原子优先占据一个亚晶格。质量密度波可作为一个序参量（Back 等，1979；Schick，1981）：

$$\rho(\boldsymbol{x})=\sum_{\alpha=1}^{3}\left[\psi_\alpha\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}_\alpha\cdot\boldsymbol{x})+\psi_{-\alpha}\exp(\mathrm{i}q_\alpha\cdot\boldsymbol{x})\right] \tag{3-28}$$

这里 $\boldsymbol{q}_\alpha$ 是与气体单原子层的倒易晶格相联系的三个基矢（a 是三角晶格的晶格间距）

$$\begin{aligned} q_1&=\frac{2\pi}{a}\left(0,\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\\ q_2&=\frac{2\pi}{a}\left(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)\\ q_3&=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)\end{aligned} \tag{3-29}$$

ψ_α 和 $\psi_{-\alpha}$ 是序参量的振幅。在利用方程（3-28）建立自由能展开时，请注意基底的石墨晶格周期性允许不变的"碰撞"项（三次项的相因子加入石墨晶格倒易点阵的矢量中）。只保留朗道展开中的那些 $\sqrt{3}$ 结构的非零项，利用实数序参量（$\mathrm{i}=\sqrt{-1}$）分量

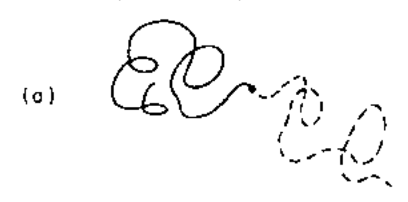
·p. 163·

$$\begin{aligned}\Phi_1&=\sum_{\alpha=1}^{3}(\psi_\alpha-\psi_{-\alpha})/(2\sqrt{3})\\ \Phi_2&=\sum_{\alpha=1}^{3}(\psi_\alpha-\psi_{-\alpha})/(2\mathrm{i}\sqrt{3})\end{aligned} \tag{3-30}$$

可以得到表达式

$$\frac{F}{Vk_BT}=\frac{1}{2}r(\Phi_1^2+\Phi_2^2)+\frac{1}{3}w(\Phi_1^3-3\Phi_1\Phi_2^2)+\frac{1}{4}u(\Phi_1^2+\Phi_2^2)^2 \qquad (3\text{-}31)$$

在二次形式对角化以后，这等价于3态 Potts 模型的结果，方程（3-24）（Alexander，1975）。这类有序的三维类似结构（具有 $\sqrt{3}$ 结构的平面被堆垛在一起，形成六角晶格）出现添加型化合物 C_6Li 中（Guerard 和 Herold，1975；Bak 和 Domany，1979）。



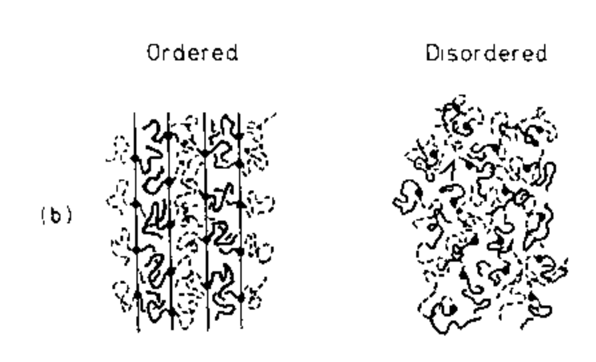


图3-7 (a)双嵌段共聚物的化学构造。一个双嵌段共聚物由单体 A 的聚合体与单体 B 的聚合体共价相连。(b) 降低温度时，呈随机锥形组态的（右部）组分无序共聚物熔体转变到具有空间周期性排列的组分不均匀相时（左部），就发生微相分离的相变。对于近乎对称的共聚物，有序相呈层状结构。由于在这里浓度波的波长是锥体回转半径的量级，对于大分子量的共聚物大概是100Å的量级，有序将发生在"介观"而不是微观尺度（Å）上，因此这类相被称作"中介相"［摘自 Fredrickson 和 Binder（1989）］

类似于在吸附层（二维）或者间隙型化合物（三维）超结构中用吸附体的质量密度波（或间隙型）形式来描述密度起伏，二元合金的超结构有序可以用浓度波来描述（Khachaturyan，1962，1963，1973，1983；De Fontaine，1975，1979）。同样的思想甚至于被更早地用于以"自旋密度波"描述螺旋磁自旋结构的磁有序（Villain，1959；Kaplan，1959）。在3.3节中我们将概括这种方法和 MFA 的联系，并使方程（3-21）—（3-23）的方法更为一般化。这里我们只提及：这些概念与固体结构相变密切地联系在一起，其中序参量可以看作是一个"冻结声子"，即位移矢量波（Bruce 和 Cowley，1981）。同时也请注意浓度波方法并不只限于固体，也可以用来描述流体块与共聚物熔体的中介相（Leibler，1980；Fredrickson 和 Helfand，1987；Fredrickson 和 Binder，1989），请看图3-7，还有流体-晶态聚合物的中介相，等等。

作为这一节的结束语，我们提一下描述相的对称性的两个群 G_1 和 G_2，它们之间的群与子群关系并不普遍存在于所有的固体相变中。

·p. 164·

它们不能被一个在一相中为零而在另一相中不为零的序参量来区分。这类相变必定是一级相变。这种情况在结构相变中有很好的例证，例如，$BaTiO_3$的正方-正交转变或者方解石相转变为文石的"重构"相变（Guymont，1981）。至于所谓的"非破坏性相变"（Guymont，1981），新的结构仍然可以在旧结构的框架中描述（对称性元素可以分类，Wyckoff 位置可以被定位等）。在这些相变中，朗道对称性判据可以给出畴结构的信息。$BaTiO_3$的正方-正交相变可视作是这类非破坏性相变的一个实例，而 Fe 中 f.c.c. 至 b.c.c. 型"重构相变"和马氏体转变是破坏性的相变（请看第9章）。但是这里我们不对这些问题详细探讨。

3.2.2 二级相变与临界现象概念（临界指数、标度律等）

我们现在转到二级相变中序参量在临界点处连续消失这种情形（图3-1）。我们将在朗道理论的框架下（方程（3-10））研究伴随的临界奇异性（图3-2）。要准确理解序参量的临界涨落，就不能将方法限制在方程（3-12）和（3-13）中所研究的$\nabla\Phi(\boldsymbol{x})=0$的均匀情况；我们要考虑对非均匀的、与波矢有关的有序场$H(\boldsymbol{x})$的响应：

$$H(\boldsymbol{x})=H_q\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}) \tag{3-32}$$

对于磁性相变，这类场不能直接地在实验中应用，但这类场的作用可以间接地用适当的散射，例如磁性中子散射来探测。因为散射可看作是由中子的非均匀磁矩（偶极子）作用在探针上导致的。对于某一散射矢量$\boldsymbol{q}$，散射强度和与波矢有关的磁化率联系在一起（请看 Kittel（1967））。类似地，利用X射线散射可以测量β-CuZn一类的有序合金中与波矢有关的亚晶格有序场的响应函数，请看 Als-Nielsen（1976）对于各种系统中有关这类散射实验的讨论。

要处理方程（3-10），我们必须对一个泛函求极小值，而不是对类似方程（3-12）中的某个简单函数求极小值。为了做到这一步，我们注意到方程（3-10）中求$\int \mathrm{d}\boldsymbol{x} f(\phi,\nabla\phi)$的极小值问题类似于经典力学中的对作用量$W=\int \mathrm{d}t\mathscr{L}(\boldsymbol{x},\dot{\boldsymbol{x}})$求极小值，其中$\mathscr{L}$是拉格朗日量，$\dot{\boldsymbol{x}}=\mathrm{d}\boldsymbol{x}/\mathrm{d}t$是粒子在点$\boldsymbol{x}$处的速度（$t$=时间）。就如同在统计力学中，这一问题是通过欧拉-拉格朗日方程（$\partial\mathscr{L}/\partial\boldsymbol{x}$）$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$［$\partial\mathscr{L}/\partial$（$\mathrm{d}\boldsymbol{x}/\mathrm{d}t$）］$=0$来求解那样，为使自由能泛函是一个极小值，我们得出

$$(\partial f/\partial\phi)-[\nabla\partial f/\partial(\nabla\phi)]=0$$

由方程（3-10）导出

$$r\Phi(\boldsymbol{x})+u\Phi^3(\boldsymbol{x})+v\Phi^5(\boldsymbol{x})-\frac{R^2}{d}\nabla^2\Phi(\boldsymbol{x})=\frac{H(\boldsymbol{x})}{k_BT} \tag{3-33}$$

利用

·p. 165·

$$\Phi(\boldsymbol{x})=\Phi_0+\Delta\Phi(\boldsymbol{x})=\Phi_0+\Delta\Phi_q\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x})$$

对于小的$\boldsymbol{H}_q$，在对$\Delta\Phi_q$的线性化中，从方程（3-32）和（3-33）求出与波矢有关的磁化率

$$\chi(\boldsymbol{q})=\frac{\Delta\Phi_q}{\boldsymbol{H}_q}=\frac{1}{k_BT}\left[r+3u\Phi_0^2+5v\Phi_0^4+\frac{R^2}{d}q^2\right]^{-1}=\frac{\chi_T}{1+\xi^2q^2} \tag{3-34}$$

从方程（3-34）我们可以简单地导出磁化率χ_T与温度的关系和序参量的关联长度ξ，一般地有

$$\xi=\begin{cases}\hat{\xi}(T/T_c-1)^{-\nu}, & T>T_c\\ \hat{\xi}'(1-T_c/T)^{-\nu'}, & T<T_c\end{cases} \tag{3-35}$$

当温度高于T_c时，$3u\Phi_0^2-5v\Phi_0^4=0$，因此

$$\chi_T=\frac{1}{k_BTr}=\frac{1}{r'(T-T_c)}$$

$$\xi=\sqrt{R^2/(rd)}=(R/\sqrt{r'd})(T_c-T)^{-1/2} \tag{3-36}$$

对于 $T<T_c$，方程（3-13）在 T_c 处 $5v\Phi_0^4$ 这一项仍然可以忽略，因此

$$\chi_T=\frac{-1}{2k_BTr}=\frac{1}{2r'(T_c-T)}$$
$$\xi=\sqrt{R^2/(-2rd)}=(R/\sqrt{2r'd})(T-T_c)^{-1/2} \tag{3-37}$$

方程（3-36）和（3-37）暗示了熟知的 Curie-Weiss 定律，即在朗道理论框架中方程（3-4）中定义的指数 γ，γ' 为

$$\gamma=\gamma'=1 \tag{3-38}$$

比较方程（3-35）和（3-37），我们也可以总结出

$$v=v'=1/2 \tag{3-39}$$

我们能够很容易理解关联长度 ξ 的物理意义，如果熟知的涨落关系

$$\chi(\boldsymbol{q})=\frac{1}{k_BT}\sum_x \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x})[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2] \tag{3-40}$$

将其展开至 $\boldsymbol{q}$ 的二阶项

$$\chi(\boldsymbol{q})\approx\frac{1}{k_BT}\left\{\sum_x[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2]-\frac{1}{2}\sum_x(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x})^2[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2]\right\} \tag{3-41}$$

上式可以写为

$$\chi(\boldsymbol{q})-\frac{1}{k_BT}\sum_x[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2]\cdot$$
$$\left\{1-\frac{q^2}{2d}\sum_x x^2[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2]/\sum_x[\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2]\right\} \tag{3-42}$$

比较方程（3-34）和（3-42），我们找出以序参量为形式的相关函数

$$G(\boldsymbol{x})=\langle\Phi(0)\Phi(\boldsymbol{x})\rangle-\Phi_0^2 \tag{3-43}$$

χ_T 和 ξ^2 与相关函数的零阶矩和二阶矩有关：

$$\chi_T=\frac{1}{k_BT}\sum_x G(\boldsymbol{x}) \tag{3-44}$$

$$\xi^2=\frac{1}{2d}\sum_x x^2G(\boldsymbol{x})/\sum_x G(\boldsymbol{x}) \tag{3-45}$$

方程（3-44）清楚地显示了 χ_T 的临界发散是由于相关函数 G（$\boldsymbol{x}$）具有长程关联：尽管在离开 T_c 处，对于大的 $|\boldsymbol{x}|$，相关函数将以指数形式衰减

$$\ln G(\boldsymbol{x})\to-|\boldsymbol{x}|/\xi,\ |\boldsymbol{x}|\to\infty \tag{3-46}$$

在 T_c 处我们有相关函数的指数律衰减

$$G(\boldsymbol{x})=\hat{G}|\boldsymbol{x}|^{-(d-2+\eta)},T=T_c \tag{3-47}$$

在朗道理论中描述这种临界衰减的指数为

·p. 166·

$$\eta=0 \tag{3-48}$$

下面即将看到，一般地，$\eta\neq0$。

为了得到完整的临界指数，我们同样也考虑临界等温情况

$$\Phi_0=\hat{D}H^{\frac{1}{\delta}},T=T_c \tag{3-49}$$

对于一个均匀场，利用方程（3-33），在朗道理论的框架中我们得到

$$\Phi_0=(k_BTu)^{-1/3}H^{1/3} \tag{3-50}$$

即 $\hat{D}=(k_BTu)^{-1/3}$，且

$$\delta=1/3 \tag{3-51}$$

最后，我们回到比热，方程（3-5）在朗道理论中表现得相当奇特：对于 $T>T_c$ 和 $H=0$，方程（3-10）表明 $F=F_0$，即比热与用 Φ 描述的有序有关，在 T_c 之上比热均为零。对于 $T<T_c$，从方程（3-10）和（3-15）出发，我们另有

$$\frac{F-F_0}{k_BTV}=\Phi_0^2\left(\frac{r}{2}+\frac{u}{4}\Phi_0^2\right)=\frac{-r^2}{4u}\approx-r'^2\frac{(1-T/T_c)^2}{4k_B^2u} \tag{3-52}$$

这表明，对于 $T<T_c$，$c=r'^2\ (T/T_c)\ /\ (4k_Bu)$。在 T_c 处，比热发生跃变，而不是方程（3-5）中的指数律，一般地是与下面变为零的临界指数有关的：

$$\alpha=\alpha'=0 \tag{3-53}$$

现在我们必须提一个问题，即这种临界现象的描述在朗道理论下是否正确。方程(3-10)中自由能泛函 $F[\Phi(\boldsymbol{x})]$ 应该被看作是一个有效哈密顿，从中我们可以得到配分函数 Z，所以自由能成为

$$F=-k_BT\ln Z=-k_BT\ln\int d[\Phi(\boldsymbol{x})]\cdot\exp\{-F[\Phi(\boldsymbol{x})/k_BT]\} \tag{3-54}$$

很自然地对泛函积分的主要贡献来源于被积函数为最大值的区域，即在 $F[\Phi(\boldsymbol{x})]/k_BT$ 的极小值附近。如果我们假定方程（3-54）中分布函数在产生极小值的 Φ_0 处是一个 δ 函数，即，我们假定序参量的涨落对泛函积分的贡献可以忽略不计，那么 F 的极小值与 $F(\Phi)$ 的极小值是相等的。但是，一般来说，这并不成立，这是因为一些涨落效应彻底地修正了临界行为，并且朗道理论对于 β-CuZn 这类系统是不适用的。

考虑涨落效应的朗道理论适用条件可以给我们一个提示。Ginzburg (1960) 判据建议：如果在相关体积中序参量的均方涨落小于其自身的序参量均方值

$$\langle[\Phi(\boldsymbol{x})-\Phi_0]^2\rangle_{L=\xi}\ll\Phi_0^2 \tag{3-55}$$

朗道理论是有效的。这里 L 是方程（3-9）中为了将固体有序现象的微观晶格描述转换到连续性描述而引入的晶粒长度。在晶格层次上，局部序参量 Φ_i 显示出从一个格点至下一个格点的快速变化，它的均方涨落很大，例如，对于各向异性铁磁体的 Ising 模型

$$\mathscr{H}_{\text{Ising}}=-J\sum_{\langle i,j\rangle}S_iS_j-H\sum_iS_i,\quad S_i=\pm1 \tag{3-56}$$

式中，J 是交换互作用，$\langle i,j\rangle$ 求和包括所有的最近邻对，S_i 指向格点 i 处的局部磁矩方向，我们有 $\Phi_i=S_i$，即 $\Phi_i^2\equiv1$。在这种情况下，$\langle[\Phi_i-\langle\Phi_i\rangle]^2\rangle=1-M_s^2$，不会小于 T_c 附近自发磁化强度的平方 M_s^2。完成方程（3-9）中定义的局部平均降低了"体积" L^d 中的这种局部涨落。原则上，这种平均应该在远大于晶格间距 a，而远小于关联长度 ξ 的尺度 L 上完成，即

$$a\ll L\ll\xi \tag{3-57}$$

尽管研究临界现象可以在晶格间距尺度上平均掉局部效应，有关的空间变化确实出现在尺度 ξ 上，就如我们在方程（3-30）和（3-46）中所看到的那样。在方程（3-55）中所做的那样，用等式 $L=\xi$ 替代方程（3-57）中右边的不等式，这就给出了 L 的最大允许选择范围，对于这样的 L，方程（3-55）中的涨落为最小。但是，即使如此，在 T 趋近于 T_c 时方程（3-55）也不成立。为了看清这一点，我们用局部变量 Φ_i 来描述方程（3-55），对于选择 $L=\xi$，将包含在 L^d 中的格点 i 的数目标记为 $N(t)$，其中 $t\equiv1-T/T_c$。那么方程

(3-55)转变为

$$\left\langle\left[\sum_{i\in V_\xi(x)}\Phi_i-\langle\Phi_i\rangle\right]^2\right\rangle \ll \left\langle\sum_{i\in V_\xi(x)}\Phi_i\right\rangle^2 \tag{3-58}$$

在上式中我们将中心在$\boldsymbol{x}$、尺度为$L=\xi$的体积标记为$V_\xi(\boldsymbol{x})$。利用相关函数的平移不变性和$\langle\Phi_i\rangle=M_s(t)$不依赖于$i$的自发序参量，方程（3-58）进一步成为

$$N(t)\sum_{i\in V_\xi(x)}(\langle\Phi_{i=0}\Phi_i\rangle-M_s^2(t))\ll N^2(t)M_s^2(t) \tag{3-59}$$

如果方程（3-59）中的求和扩展至所有空间，那么就变成“磁化率”$k_BT\chi(t)$（请看方程（3-42））。因为求和确实只包括Φ_i是相互强关联的区域，很清楚，求和后值的大小是$fk_BT\chi(T)$的数量级，其中$f<1$是数量级因子，它不应该随着$T\to T_c$与临界温度有关（变为零或发散）。所以方程（3-59）的不等式中可以略去这一项，我们可以得出结论（Als-Nielsen 和 Laursen，1980）

$$\chi(t)\ll N(t)M_s^2(t) \tag{3-60a}$$

利用$N(t)=[\xi(t)/a]^d$，a为晶格间距，我们得到

$$\text{const.}\ll[\xi(t)]^dM_s^2(t)\chi^{-1}(t) \tag{3-60b}$$

其中在合适的单位下，等式左边的常数项可以作为单位量。利用方程（3-4），（3-6）和（3-35），我们得到（预期$\gamma=\gamma'$，$\nu=\nu'$）

$$\text{const.}\ll t^{-\nu d+2\beta+\gamma} \tag{3-61}$$

插入临界指数的朗道取值，$\beta=1/2$、$\nu=1/2$、$\gamma=1$、并知道临界幅度$\xi\sim R$。R是互作用范围，方程（3—60）意味着

$$\text{const.}\ll(R/a)^dt^{(d-4)/2} \tag{3-62}$$

这一对于朗道理论在$d<4$时适用的条件总是在$t\to0$（$T\to T_c$）时被破坏。实际上，在$d<4$时，足够接近T_c时，会出现一个涨落主导的泛函积分区域［方程（3-54）］。从平均场区域（在其中朗道描述基本上是正确的）至非平均场区域的“渡越”出现在归一的温度范围$t=t_{cr}$，其中方程（3-62）作为一个等式来处理，对于$d=3$，

·p.168·

$$t_{cr}\sim(R/a)^{-6} \tag{3-63}$$

因此具有较大但范围有限的互作用的系统基本表现出朗道类型的行为。表现这类行为的实例有大聚合度N的聚合物流体混合物中非混合临界点的行为：因为每个锥体的半径为$r_g\sim N^{1/2}$，球体内单体密度为$Q\sim N/r_g^3\sim N^{-1/2}$，意味着每个锥体与$N^{1/2}$个近邻锥体相互作用、方程（3-62）和方程（3-63）中的有效互作用体积$(R/a)^d$取作$N^{1/2}$，即，$t_{cr}\sim N^{-1}$（De Gennes，1979；Binder，1989c）。

在这一点上，我们强调的是，在具有长程各向异性互作用的系统中，例如单轴偶极磁体中，不能在方程(3-60)中应用$N(t)=[\xi(t)/a]^d$。对于$LiTbF_4$一类的系统(Als-Nielsen 和 Laursen，1980)，磁性哈密顿的基本部分是静磁偶极偶极互作用

$$\mathscr{H}=-\mu^2\sum_{i\neq j}\frac{3z^2-x^2}{|\boldsymbol{x}|^2}S_iS_j,\quad S_i=\pm1 \tag{3-64}$$

式中，μ是每个自旋的磁矩，z是$\boldsymbol{x}$在单轴各向异性方向上的坐标。与方程（3-56）中的各向同性 Ising 哈密顿量不同，这里互作用的符号取决于晶格方向。因此，涨落将呈现出基本的各向异性，而不是熟知的 Ornstein-Zernike 型的各向同性结果［方程（3—34）］。与波

矢有关的磁化率 $\chi(\boldsymbol{q})=S(\boldsymbol{q})/k_BT(S(\boldsymbol{q})$ 为结构因子）转变成各向异性

$$S(\boldsymbol{q})\sim[\xi^{-2}+q^2+g(q_z/q)^2]^{-1} \tag{3-65a}$$

式中，q_z 是 $\boldsymbol{q}$ 的 z 分量，g 是一个常数。尽管方程（3-22）暗示 $S(q\xi=1)=S(q=0)/2$，$q\xi=1$ 这个等式在方程（3-32）中定义了在 q 空间中半径为 ξ^{-1} 的球面，而现在定义了一个各向异性的表面。从

$$\xi^{-2}=q^2+g(q_z/q)^2 \tag{3-65b}$$

我们可以得到一个具有扁平圆盘形状的物体，在 q_x-q_y 面上半径为 $1/\xi$，但在 q_z 方向上最大的范围是 $1/\xi^2$。可以把这个由 $S(\boldsymbol{q})=\frac{1}{2}\max\{S(\boldsymbol{q})\}$ 定义的物体解释为相关体积的傅里叶变换。这意味着实空间中的相关体积是一个长椭圆体，在 q_x,q_y 方向上线性尺度为 ξ，但是在 q_z 方向上为 ξ^2：在 d 维系统中，这一观点表明是单轴偶极系统

$$N(t)=[\xi(t)/a]^{d+1} \tag{3-66}$$

并从方程（3-60）中导出

$$\text{const.}\ll t^{-\nu(d+1)-2\beta+\gamma}=t^{-(d-3)/2} \tag{3-67}$$

其中在最后一个等式中，利用了朗道指数。方程（3-61）和（3-67）的对比显示出 d 维单轴偶极子系统某些程度上对应于具有各向同性短程作用力的（$d+1$）维系统。那么，朗道理论正确地预言了临界指数的"最小"维度 d^*，对单轴偶极子系统来说是 $d^*=3$，而不是标准的各向同性短程互作用情形下的 $d^*=4$。

·p. 169·

对于立方晶体的弹性相变，在接近临界点时，其弹性常数的组合 $c_{11}-c_{12}$ 发生软化，例如 $PrAlO_3$ 系统，结构因子 $S(\boldsymbol{q})$ 有以下形式：

$$S(\boldsymbol{q})\sim[\xi^{-2}+q^2+A(q_z/q)^2+B(q_\perp/q)^2]^{-1} \tag{3-68}$$

式中，$\boldsymbol{q}=(q_z,q_\perp)$ 和 A、B 为常数。在这里，由条件 $S(\boldsymbol{q})=\frac{1}{2}\max\{S(\boldsymbol{q})\}$ 定义的实空间的相关体积是直径为 ξ 的扁平圆盘，即弹性系统

$$N(t)=[\xi(t)/a]^{d+2} \tag{3-69}$$

在这一条件下，Ginzburg 判据方程（3-60）导出

$$\text{const.}\ll t^{-\nu(d+2)-2\beta+\gamma}=t^{-(d-2)/2} \tag{3-70}$$

而不是方程（3-62）或（3-67）。由于这类系统的临界维度 $d^*=2$，三维空间系统应该由朗道理论正确地描述，实验上发现 $PrAlO_3$ 就是如此。二级弹性相变的实例很少，从对称性考虑这是可以理解的，在很多情况下弹性相变是一级相变（Cowley，1976；Folk 等，1976）。对于许多一级铁弹相变，朗道描述同样在很宽的温度范围内与实验数据符合得很好（Salje，1990）。

我们并不期望对于其他所有系统朗道指数都能准确描述其奇异性。二维 Ising 模型的精确解很好地阐明了这一点（Onsager，1944；McCoy 和 Wu，1973），其中临界指数有以下数值：

$$\begin{aligned}&\alpha=0(\log),\beta=1/8,\gamma=7/4,\\&\delta=15,\nu=1,\eta=1/4\end{aligned} \tag{3-71}$$

显然，这些数值远离朗道理论所预言的值。请注意方程（3-71）中 $\alpha=0$ 意味着 $C\sim|\log(t)|$，而不是朗道理论的跃变奇异性。

即使在单轴偶极铁磁体［或单轴铁电体；请看例如Binder等（1976）的简单讨论］情况下，朗道理论也不是完全正确的。这表明（Larkin和Khmelnitskii，1969；Aharony，1976）指数律具有朗道形式，但是要用对数因子修正

$$\chi_T=\hat{\Gamma}_{\pm}t^{-1}|\ln t|^{1/3},t\rightarrow 0 \tag{5-72a}$$

$$C=\hat{A}_{\pm}|\ln t|^{1/3},t\rightarrow 0 \tag{3-72b}$$

$$M_s=\hat{B}(-t)^{1/2}|\ln(-t)|^{1/3},t\rightarrow 0 \tag{3-72c}$$

$$M_s|_{T_c}=\hat{D}H^{1/3}|\ln H|^{1/3},H\rightarrow 0 \tag{3-72d}$$

虽然对于单轴铁电体，虽然有利于方程（3-72）的实验证据很少，但在$LiTbF_4$一类的偶极铁磁体中确实存在令人信服的实验证据，见Als-Nielsen和Laursen（1980）的综述。

方程（3-72）是在方程（3-54）中包括进涨落对泛函积分的贡献后而产生的，它可以用重整化群理论来更好地加以解决（Aharony，1973，1976；Fisher，1974；Wilson和Kogut，1974；Ma，1976；Amit，1984），本章节不对此理论进行介绍；通过这一方法可以准确地获得三维系统临界指数的近似值。例如，对于单轴磁体［方程（3-56）中用Ising哈密顿描述的，实验例子如反铁磁体MnF_2或FeF_2］或者有序合金β黄铜系统，这些指数为（LeGuillou和ZinnJustin，1980）

$$\begin{gathered}\alpha\approx 0.110,\beta\approx 0.325,\gamma\approx 1.240,\\ \delta\approx 4.82,\ \nu\approx 0.63,\ \eta\approx 0.032\end{gathered} \tag{3-73}$$

虽然在朗道理论中就临界指数的具体数值而论，“序参量维度”n不起作用，如果在朗道理论框架以外，n就起作用了。例如，对于由熟知的Heisenberg磁性模型描述的各向同性磁体

$$H_{Heis}=-\sum_{i\neq j}J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j-\mu H\sum S_i^z \tag{3-74}$$

·p. 170·

$\boldsymbol{S}_i$是格点i处的磁矩方向单位矢量，我们有（LeGuillou和Zinn-Justin，1980）

$$\begin{gathered}\alpha\approx -0.116,\quad \beta\approx 0.365,\quad \gamma\approx 1.391,\\ \delta\approx 4.82,\quad\quad \nu\approx 0.707,\quad \eta\approx 0.034\end{gathered} \tag{3-75}$$

这些结果与现有的实验符合得相当好，如在各向同性反铁磁体$RbMnF_3$中［请参看Als-Nielsen（1976）的关于临界点现象的实验评论］。请注意在方程（3-75）中α为负值意味着比热在T_c处有一个有限高度的尖峰。

重整化群理论提供了一个统一的理论框架和对两个重要概念：即“标度”和“普适性”的证明。在此，我们只想给读者介绍这一思想的特色，而不是系统的讨论。考虑临界点处序参量涨落的相关函数的衰减，在方程（3-47）中将长度从r转换至$r'=Ar$，这将改变前置因子$\hat{G}$，但不改变指数律。这一事实的物理解释是临界关联的“分形结构”（Mandelbrot，1982）：就像分形几何体在每个尺度上看起来都相同那样，临界涨落的形态看起来也一样，与尺度无关。如果稍稍偏离T_c，那么应该只有一个有意义的尺度，即关联长度ξ，它在$T\rightarrow T_c$时发散，而细节，例如原子间距的相关函数的具体形式，是无关紧要的。结果，除了一个长度因子以外，相关函数$G(x,\xi)$应该只与x和ξ的比值有关

$$G(x,\xi)=\hat{G}x^{-(d-2+\eta)}\widetilde{G}(x/\xi) \tag{3-76}$$

明显地，“标度函数”$\widetilde{G}(x/\xi)$的条件$G(0)=1$可以保证方程（3-76）随着$T\rightarrow T_c$平滑地渡

越至方程（3-47），在那里$\xi\to\infty$。

从方程（3-76）中的“标度假设”，我们立即推导出与指数γ，ν和η有关的“标度律”。利用方程（3-44），并将d维单位球的球面标记为U_d（在$d=3$时中，$U_d=4\pi$），我们得到

$$
\chi_T=\frac{1}{k_B T}\sum_i G(\boldsymbol{x})\approx
\frac{\hat{G}}{k_B T_c}\int G(\boldsymbol{x},\xi)d\boldsymbol{x}=\frac{U_d\hat{G}}{k_B T_c}\int_0^{\infty}\boldsymbol{x}^{1-\eta}\hat{G}(x/\xi)\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\xi^{2-\eta}\frac{U_d\hat{G}}{k_B T_c}\int_0^{\infty}\boldsymbol{x}^{1-\eta}\hat{G}(z)\mathrm{d}z \tag{3-77}
$$

因为方程（3-77）中对$z=x/\xi$的积分为一常数，比较方程（3-4）和（3-35），我们归纳得到

$$
\chi_T\sim\xi^{(2-\eta)}\sim|t|^{-\nu(2-\eta)}\sim|t|^{-\gamma}
$$

因此标度关系导致

$$
\gamma=\nu(2-\eta) \tag{3-78}
$$

方程（3-76）表明G（x，ξ）不是以一般的形式依赖于变量x和ξ，而是与变量x和ξ有关的齐次函数。类似地，齐次假设对自由能的奇异性部分也成立

$$
F=F_{reg}+t^{2-\alpha}\widetilde{F}(\widetilde{H}),\hat{H}=H\hat{\Gamma}t^{-\gamma-\beta}/\hat{B} \tag{3-79}
$$

式中，与$\widetilde{H}=0$有关的奇异温度的选择与方程（3-5）一致，F_{ref}是背景项，即使在$T=T_c$时，F_{reg}对温度T和H也是解析的，而$\widetilde{F}$（$\widetilde{H}$）是另一个“标度函数”。在这一点上，我们将方程（3-79）作为一个假定，但需强调的是：用重整化群方法可以从方程（3-54）证明方程（3-76）和（3-79）。

•p. 171•

结合方程（3-1）和（3-79），我们得到

$$
\Phi=-(\partial F/\partial H)_T=-\frac{\hat{\Gamma}}{\hat{B}}t^{(2-\alpha-\gamma-\beta)}\widetilde{F}'(H) \tag{3-80}
$$

现在定义$-(\hat{\Gamma}/\hat{B})\widetilde{F}'(\widetilde{H})\equiv\hat{B}\widetilde{M}(\widetilde{H})$满足$\widetilde{M}(0)=1$，我们可以得到

$$
\Phi=\hat{B}t^{\beta}\widetilde{M}(\widetilde{H}),\beta=2-\alpha-\gamma-\beta \tag{3-81}
$$

因为对于$\widetilde{H}=0$，方程（3-80）必须还原成方程（3-6）。再进行一次微分，我们发现

$$
\chi_T=(\partial\Phi/\partial H)_T=\hat{\Gamma}t^{-\gamma}\widetilde{M}'(\widetilde{H}) \tag{3-82}
$$

因此方程（3-79）与方程（3-4）一致，这是应该的。方程（3-81）在$t\to0$时应还原成临界等温的情形，这要求$\widetilde{M}(\widetilde{H}\to\infty)\sim\widetilde{H}^{\beta/(\gamma+\beta)}$，以便消去$t$的幂次。另一方面，这也导致

$$
\Phi|_{T=T_c}\sim H^{1/(1+\gamma/\beta)}=H^{1/\delta},\text{即 }\delta=1+\gamma/\beta \tag{3-83}
$$

标度假设也暗示着T_c上下的临界指数是相等的，即，$\alpha=\alpha'$，$\gamma=\gamma'$和$\nu=\nu'$。现在从关联体积ξ^d内的所有自由度高度相关这一点出发，存在另一个标度律，而不同的关联体积可看作是相互独立的：这一论点暗示着每个自由度的自由能奇异性部分可以写作$F_{sing}\sim[1/N_s(t)]\times$const.，因为相互独立的自由度不贡献任何奇异自由能。因为$N_s(t)\sim\xi^d\sim|t|^{-d\nu}$把它与方程(3-79)相比较，我们得出结论

$$
d\nu=2-\alpha \tag{3-84}
$$

请注意这个具有朗道理论指数的所谓“超标度关系”只在临界维度$d^*=4$下成立，而满足朗道指数的其它标度关系显然与系统的空间维数无关。所有标度关系［包括方程（3-84）］

在二维和三维 Ising 模型［方程（3-71）和（3 73）］以及三维 Heisenberg 模型下都成立。

我们考虑二维 Heisenberg 模型。这一模型中统计涨落的效应如此之强，以致于破坏了所有有序的稳定性：具有序参量维数 $n\geq2$的任何系统在 $d=2$时都不存在自发有序。对于 $n>2$，只有在零点温度 $T_c=0$时才出现临界点。因此对于 $n\geq2$，$d=2$是"低临界维度" d_l，而对于 $n=1$，我们有 $d_l=1$：准一维有序总是不稳定的。$n=2$，$d=2$的情况非常特殊：在非零的 T_c 处仍出现相变，所谓的"Kosterlitz-Thouless"相变（Kosterlitz 和 Thouless，1973)；对于 $T<T_c$，我们有 $M_s(T)\neq0$①，而同时 $\xi(T)=\infty$，并且相关函数呈现代数形式衰减，方程（3-47），含有与温度有关的指数 η。乍看起来，这一行为也许相当奇特，但实际上它与晶体表面的"粗糙化相变"密切相关（Weeks，1980)。最近在许多金属的高指数晶面上观察到这类粗糙化相变（Salanon 等，1988)。我们可以将相关函数的指数律衰减［方程（3-47)］与粗糙晶面的相关函数的行为（Weeks，1980）联系起来。众所周知，晶体表面的粗糙度或平滑度对其吸附行为、晶体生长动力学等有重要影响（Müller-Krumbhaar，1977)。

·p. 172·

另一个关于临界现象的重要概念是普适性：因为临界点附近唯一重要的尺度是由关联长度，它比所有"微观的"尺度，例如晶格间距和互作用范围大得多，因而原子尺度上的"细节"无关紧要，这一点似乎是合理的。一些不同的系统在各自的临界点附近的表现非常相似，它们被认为是同一"普适类"。后来发现，普适性的类别（对于短程互作用的系统）由空间维数 d 和序参量维数 n，以及系统的对称性来决定。例如，方程（3 25）中取 $n=3$和 $u'=0$则与方程（3-74）描述的 Heisenberg 磁性模型属于同一普适类，因为铁电有序也是各向同性的。但是，一般地说，由于"立方各向异性"的存在，$u'\neq0$，会导致不同的普适类。朗道展开中高阶不变量的效应在低维系统中的表现尤为突出，例如，$n=2$且具有立方各向异性的模型系统没有 K-T 相变，其非零序参量是稳定的。由于 $d=2$时立方各向异性的"临界"特性，其表现不是 Ising 型的，而是具有"非普适"的临界指数，系统的行为依赖于"微观"细节，例如，点阵中最近邻与次近邻相互作用强度之比（Krinsky 和 Mukamel，1977；Domany 等，1978；Swendsen 和 Krinskey，1979；朗道和 Binder，1985)。这类问题不但是学术性的，而且与金属表面化学吸附层中的有序无序相变有关，例如 O 在 W（110）面上的吸附［请看 Binder 和朗道（1980）关于这类系统的理论模型的讨论］。

普适性的一个重要结论是，三维系统中所有的气液临界点，所有与流体相分离或固体二元混合物有关的临界点，以及所有包含一个单分量序参量（例如β黄铜）的有序无序临界点像三维 Ising 模型一样，属于同一普适类。这些系统不仅有相同的临界指数，而且标度函数 $\tilde{M}(\tilde{H})$、$\tilde{C}(z)$等都是相同的。同样，临界幅度比也是普适的，例如 $\hat{C}/\hat{C}'$ ［方程（3 4)，$\hat{A}/\hat{A}'$、方程（3-5)］，或者更复杂的量，如 $\hat{D}\hat{\Gamma}\hat{B}^{\delta-1}$)。关于这类临界幅度比值的理论计算和实验估计，Aharony 等对此作了讨论（1990)。

一个有趣的问题是与无序"场"有关的临界奇异性。这些奇异性的出现是因为在方程（3-10）和（3-54）中考虑的有序场 $\Phi(x)$与另一个量发生耦合，例如，对于磁场中的反铁

① 原文误写为 $M_s(T)=0$。—译者注

磁体，序参量Φ（亚晶格磁化强度）与均匀磁化强度$\boldsymbol{M}$、点阵参数以及电子密度等耦合在一起。因为哈密顿对于亚晶格互换具有不变性，亚晶格互换意味着Φ的符号发生改变，这种耦合是Φ的二次方Φ^2：尽管平均场理论中无序"场"的临界行为正比于$\langle\Phi\rangle^2\sim t^{2\beta}$，若将涨落考虑进去，实际的临界行为正比于$\langle\Phi^2\rangle\sim t^{(1-\alpha)}$，即，一个能量奇异性。预计这类能量型奇异性将出现于各种相变的电阻率ρ_{el}（Fisher 和 Langer，1968；Binder 和 Stauffer，1976a）和折射率n_r（Gehring 和 Gehring，1975；Gehring，1977）等之中。在具有比热型奇异性的温度微商$d\rho_{el}(T)/dT$，$dn(T)/dT$等当中寻找反常性，经常是在确定这类相变时更为方便的工具，而不必去测量比热本身。

·p. 173·

当无序场以某种形式与序参量发生耦合，例如，外磁场下反铁磁体的磁化强度被固定。将出现一种重要的现象，假如我们首先通过让均匀磁场h趋近于它的临界值$h_c(T)$来研究临界特性：那么我们有两个规律，序参量$\Phi\sim[h_c(T)-h]^\beta$（和磁化强度$M-M_c(T)\sim[h_c(T)-h]^{1-\alpha}$由于哈密顿中$\Phi^2(\boldsymbol{x})M(\boldsymbol{x})$的耦合，上面已提及）。但是，如果现在考虑$\Phi$随着$M$变化，结合上面两个规律，我们可以得到（假设$\alpha>0$）：

$$\Phi\sim[M_c(T)-M]^{\beta/(1-\alpha)} \tag{3-85}$$

现在考虑在独立的热力学变量$\{M,T\}$空间中的相变，我们发现在穿越临界线$M_c(T)$时，描述序参量的衰减的指数是$\beta/(1-\alpha)$，而不是β。这个效应一般出现于临界线依赖于广延（而不是强度）热力学变量的情况，我们称之为"Fisher 重整化"（Fisher，1968）。这种情况在固定覆盖度的吸附层中的有序-无序现象中，在固定浓度的合金，以及三元混合物的相分离临界点中是经常出现的。其余指数也类似地发生"重整化"，例如，γ用$\gamma/(1-\alpha)$替换，等等。详细的分析（Fisher，1968）表明，如果浓度临界线的斜率趋于零，$dT_c(c)/dc=0$，固定浓度的系统不会出现这类临界指数的重整化。例如，对于β黄铜系统这是大致正确的。

3.2.3 二级—一级相变；三临界和多临界现象

对于任何相变，一个重要的问题首先是确定它是一级还是二级相变；在回答这个问题时，需要寻找普遍的原理，因而不需要特殊的实验数据。

朗道理论中，存在基本的对称性条件，它允许二级相变的发生（Lifshitz，1942）。这里我们仅作陈述，并不试图解释群论语言（请看 Tolédano 和 Tolédano，1987年完整的研究）。

(i) 序参量Φ作为表征无序相对称性质的群G_0的一个简单不可约表示X的基。

(ii) 表示X^3的对称部分不应包括单位表示。

(iii) 如果X^2的反对称部分有一个表示，与X有关的波矢$\boldsymbol{q}$并不由对称性决定。在这种情况下预期$\boldsymbol{q}$在有序相中将连续变化。

如果满足这些条件，相变可以仍然为一级相变，因为四阶项可以为负（请看§3.2.1）。如果不满足这些条件，则根据朗道规则，一定是一级相变。

·p. 174·

这些规则中的第一条本质上说明如果在有序相中，本质上相互独立的两个量（不通过对称操作相联系）担当着序参量分量Φ_1，Φ_2，没有什么理由在朗道展开中的两次项

$r_1(T)\Phi_1^2+r_2(T)\Phi_2^2$系数 $r_1(T)$、$r_2(T)$应该在同一温度改变符号。因此如果 Φ_1、Φ_2是“初级”序参量分量，它们应该出现在一级相变中。

第二个条件本质上暗示着在朗道展开中不存在三阶项（Φ^3）。但是，它表明在 $d=2$存在熟知的反例，即具有 $q=3$和 $q=4$的 Potts 模型（Potts，1952），[请看方程（3-20）]；正如 Baxter（1973）所证明的那样，这些模型存在二级相变，并已确切知道这些模型的临界指数，例如，（$q=3$）$\alpha=1/3$，$\beta=1/9$，$\gamma=13/9$和（$q=4$）$\alpha=2/3$，$\beta=1/12$，$\gamma=7/6$（den Nijs，1979；Nienhuis 等，1980）。就像§3.3.1中所提到的，三态 Potts 模型的实验例证是石墨上吸附物的 $\sqrt{3}$超结构。Bretz（1977）给出了石墨箔上的具有发散比热的 He_4系统的临界指数 $\alpha=1/3$的令人信服的实验证据。Ru（001）上 P（2×2）结构的 O（Piercy 和 Pfnür，1987）归类于四态 Potts 模型，并且实验数据与预言的临界指数一致。

在 $d=3$维情形下，三态 Potts 模型有一个弱一级相变（Blöte 和 Swendsen，1979），因而不违背朗道规则（ii）。这与冶金系统，例如 f.c.c. 晶格上的 CuAu 有序（图3-8）有关，根据 Domany 等（1982）的讨论，它属于三态 Potts 模型，而 Cu_3Au 结构属于四态 Potts 模型这一类。三态 Potts 模型的另一个实例是沿[111]方向加压的 $SrTiO_3$的结构相变（Bruce 和 Aharony，1975）。所有由这类有序描述的那些系统的有序-无序相变总是一级相变，除了在2H-$TaSe_2$系统中尽管存在一个三阶不变量（Bak 和 Mukamel，1979），到电荷密度波状态的相变（Moncton 等，1977）仍是明显的二级相变之外，与朗道规则没有矛盾。当然有可能是弱一级相变，以致于实验上不能把它与二级相变区分，这一解释同样适用于另外一些与朗道规则相悖的实例，Tolédano Pascoli（1980），Tolédano（1981），以及 Tolédano 和 Tolédano（1987）对此作了讨论。

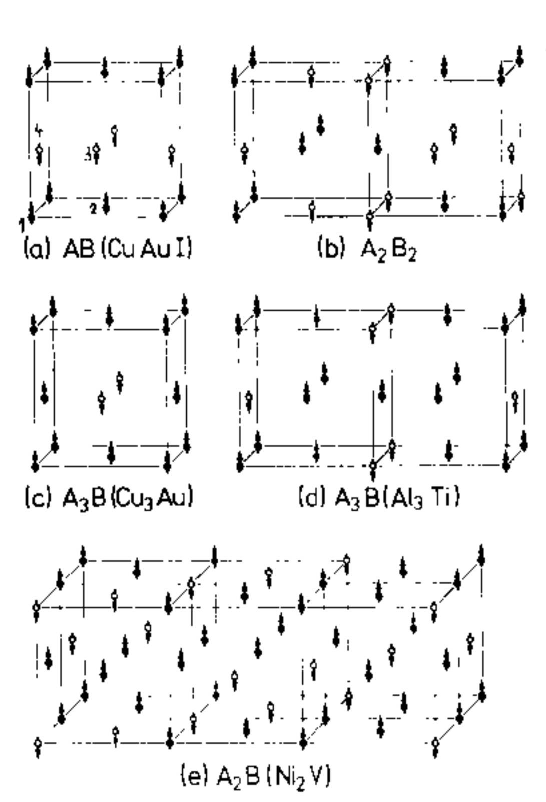


图3-8 五种面心立方（fcc）点阵上的结晶学超结构以及等价的反铁磁超结构，在二元合金中以“自旋向上”代表 A 原子（实心圆圈）、“自旋向下”代表 B 原子（空心圆）。(a)是指 CuAuI 结构，(b)是指 A_2B_2结构，(c)是 Cu_3Au 型的 A_3B 结构，(d)是 Al_3Ti 型的 A_3B 结构，(e)是指出现在 Ni_2V 或 Ni_2Cr 中的 A_2B 结构。在（a）中标号1，2，3和4是指 f.c.c 点阵分解成四个相互穿插的简立方（sc）亚晶格

·p.175·

有许多相变，如果根据朗道对称性判据可以是二级相变，而实际观察到的是一级相变。例如Ⅰ型和Ⅱ型反铁磁结构，它们分别由铁磁性的（100）或（111）的薄片组成，相邻薄片之间的磁矩方向交替变化（参考图3-4和3-8a）。实验上所知的一级相变有 FeO（Roth，1958）、TbP（Kötzler 等，1979）（这些系统序参量维数 $n=4$）、UO_2（Frazer 等，1965；这是一个 $n=6$的实例）、MnO（Bloch 和 Mauri，1973），NiO（Kleemann 等，

1980)($n=8$的实例)，等等。对于这些材料中一级相变的唯象理解是其引起磁致耦合(Bean 和 Rodbell，1962）或者是晶体场效应（在 UO_2的情形中，请看 Blume，1966)，这些导致了方程（3-10）中系数 u 为负，因而产生如图3-6b 中所示的那种类型的自由能。

已经假设，这些材料的相变的一级特性是由序参量分量的大数 n 和 Hamiltonian 对称性的基本性质决定的：由 Mukamel 等人（1976a，b）讨论的重整化群展开说明，所有这些相变均是“涨落导致的一级相变”，即，具有序参量分量 $n\geq4$的所有反铁磁体必然有一级相变。但是，似乎存在大量的反例，$n\geq4$的立方结构反铁磁体具有明显的二级相变，例如，BiTb（Kötzler，1984）、GdTb（$n=4$；Hulliger 和 Siegrist，1979)，和 GdSb（$n=8$；McGuire 等，1969)。重整化群的预言与实验两者之间分歧的原因还不清楚。

有一些系统，其中出现“涨落导致的一级相变”，Binder（1987a）对此作了详细评论。这里我们只举从无序嵌段共聚物熔体至层状中介相的相变为例(图3-7b)。在这一系统中，自由能泛函的极小值不在倒易相中 $q=0$处，而是在由方程$|\boldsymbol{q}|=q^*=2\pi/\lambda$所给定的表面上，$\lambda$是层状形态的波长。这反映了不存在择优取向的简并度，因而薄层可以取任何方向。由于在 q 空间中大的“相空间”中，其中依赖于波矢的磁化率倒数趋于“软化”（当 $T\to T_c$ 时，$\chi^{-1}(|\boldsymbol{q}|=q^*)\to0$)，当 $T\to T_c$ 时，序参量的局部涨落的均方幅值$\langle\Phi^2\rangle-\langle\Phi\rangle^2$将发散，这在理论上是不可能的。可以证明，这一困难是可以避免的，因为在 T_c 附近局域序参量的强涨落将 u 转变至负值(Brazovskii，1975；Fredrickson 和 Helfand，1987；Fredrickson 和 Binder，1989)，对于“对称”双嵌段共聚物的情形，平均场理论对此预言了二级相变的存在，如图3-6b 中所示产生一个自由能。但实验似乎证实了相变的一级特性(Bates 等，1988)。

P·176·

对于某些特定的系统，其 $u>0$，因而出现二级相变，有可能通过非有序场的变化在一个特定点改变系数 u 的符号。方程（3-14）中 u 为零的温度 T_t 被称为三临界点。从方程（3-14）我们可以立即推导出

$$\Phi_0=(-r/v)^{1/4}=(r'/v)^{1/4}(T_t/T-1)^{1/4} \tag{3-86}$$

因此三临界序参量指数 $\beta_t=1/4$，而方程（3-22）至（3-48）保持不变，因而 $\gamma_t=1$，$\nu_t=1/2$，$\eta_t=0$。临界等温线则变成 $v\Phi_0^5=H/k_BT$，即，$\delta_t=5$。从方程（3-15）中我们最后得到

$$\frac{F(\Phi_0)-F(0)}{(Vk_BT)}=-\frac{t}{3}\left(\frac{-t}{v}\right)^{1/2} \tag{3-87}$$

这暗示了比热发散 $C\sim(-t)^{-1/2}$，即，$\alpha_t=1/2$。我们注意到这一系列指数同样满足方程（3-78)、(3-81)、(3-83）和（3-84）中的标度律。此外，把这一系列指数用到 Ginzburg 判据的方程（3-57）至方程（3-61）中去，我们发现，利用三临界点的朗道指数，这一条件勉强地满足，而不像普通临界点那样［方程（3-62)］。结果表明 $d^*=3$是三临界点的临界维度，与偶极子系统相似［方程（3-72)］，平均场指数律由对数项修正。三临界点的实验例证包括，均匀磁场中的强各向异性反铁磁体，例如 $FeCl_2$（Dillion 等，1978)，和 DAG (Giordano 和 Wolf，1975)，请看图3-9中所示相图，在合适外加压强下经历结构相变的一些系统，例如 NH_4Cl，它在 $T_t=250K$ 和 $p_t=128bar$ 时有三临界点（Yelon 等，1974）或在 $T_t=113K$ 和 $p_t=2.4kbar$（Schmidt，1978）条件下的铁电体 KDP，等等。经过仔细研究的模型系统是 He^3-He^4混合物：He^4的正常态—超流的相变温度 $T_\lambda(x)$ 随相对浓度 x 的

增加而降低，直到三临界点 $T_t=T_\lambda(x_t)$，相变成为一级相变，这意味着具有低含量 He^4 的超流相和富 He^3 正常流体相之间的相分离。最为常见的当然是由于这些系统中的气液相变和流体相分离的竞争引起的流体二元混合物中的三临界点现象（Scott，1987）。

•p.177•

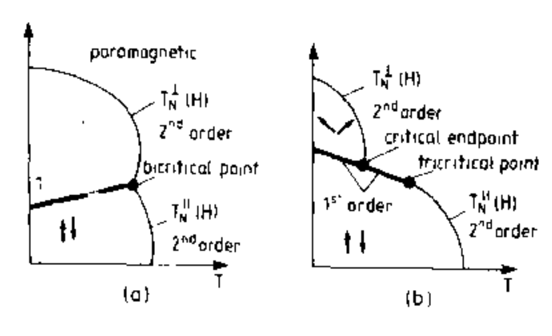


图3-9　在沿易磁化轴方向外加均匀磁场 $H_{/\!/}$ 时，具有单轴各向异性的反铁磁体的示意相图。图(a)是弱各向异性，(b)是中等各向异性，除了沿易磁化轴方向的自旋成分的反铁磁有序外，也发生横向分量的自旋-反转有序。(a)中 $T_{/\!/}(H_{/\!/})$ 和 $T_{\perp}(H_{/\!/})$ 均为二级相变，在双临界点处相遇。对于中等强度各向异性的情况，$T_{\perp}(H_{/\!/})$ 并不在双临界点处终止，而是在一级相变线的临界终点处终止。于是在反铁磁相变 $T_{/\!/}(H_{/\!/})$ 成为一级相变处，出现三临界点。对于非常强的各向异性，自旋反转相一起消失

就像在方程(3-10)中系数 u 的消失产生多临界点、三临界点那样，另一个多临界点与 $[\Delta\Phi x)]^2$ 项的系数的消失联系在一起；由于这一项作为系统展开中的最低阶的项被引入，那么方程(3-10)中必须包括更高阶的项，例如 $[\nabla^2\Phi x)]^2$。这一问题可以更为方便地在与波矢有关的磁化率 $\chi(\boldsymbol{q})$ 方程（3-34）的框架中进行讨论，它包括 $[\nabla^2\Phi(x)]^2$ 项的贡献，可以写作（$t_0=1-T_L/T$）

$$\chi(\boldsymbol{q})=\frac{\hat{\Gamma}_0}{t_0+K_1q^2+K_2q^4} \tag{3-88}$$

其中 K_1，K_2 是唯象系数。如果 $K_1<0$，$\chi(\boldsymbol{q})$ 不在 $t_0=0$，$\boldsymbol{q}=0$ 而是在 q_{max} 处发散

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}(t_0+K_1q^2+K_2q^4)=0\Rightarrow q_{max}=(-K_1/2K_2)^{1/2} \tag{3-89}$$

$\chi(\boldsymbol{q})$ 在 $|\boldsymbol{q}|=q_{max}$ 处的峰值可以写作

$$\chi(q_{max})=\frac{\hat{\Gamma}}{t_0-K_1^2/(4K_2)} \tag{3-90}$$

这意味着实际的自然临界点出现在 $T_c=T_L[1+K_1^2/(4K_2)]$ 处。由非零波数 $q^*=q_{max}$ 表征这类有序的实例是嵌段共聚物熔体中形成的中介相（图3-7）[请看 Leibler（1980）]。与之有联系的现象也出现于具有“非公度超结构”的晶体中。一般地 $\chi(\boldsymbol{q})$ 在 $\boldsymbol{q}$ 空间中不是各向同性的；在单轴系统中，方程（3-88）至（3-90）只有在 $\boldsymbol{q}$ 平行于这一择优取向时在适用。由波长 $\lambda=2\pi/q_{max}$ 表征的超结构由系数 K_1 和 K_2 确定，因而一般地它不是晶格间距 a 的简单倍数，(λ/a) 是无理数，这就是非公度的含义。这类非公度结构的实例是“螺旋磁结构”，例如 VF_2，$MnAu_2$，Eu，H_0 和 Dy（Tolédano 和 Tolédano，1987）。请注意这些系统中形成非公度结构的原因不是 $[\nabla\Phi(\boldsymbol{x})]^2$ 项前存在负系数，而是例如 $\left|\Phi^-\frac{\partial\Phi}{\partial z}-\Phi^-\frac{\partial\Phi^+}{\partial z}\right|$ 这些项的存在，其中 $\Phi^+=\Phi_0\cos(\pi z/c)$，$\Phi^-=\Phi_0\sin(\pi z/c)$，$c$ 是 z 方向的晶格间距。这些涉及 $\nabla\Phi(\boldsymbol{x})$ 中线性项的项是为某些空间对称性所允许的，被称为“Lifshitz 不变量”。这类螺旋磁自旋结构中，在 z 方向上，从一晶格平面移至另一晶格平面，自旋矢量（指向垂直于 z）排列成类似于旋梯的螺旋结构。当然，这类非公度超结构（也称为“调制相”）并不局限于磁性系统，许多介电非公度相的实例已被确认[例如，$NaNO_2$（Tanisaki，1982），Rb_2ZnCl_4，$BaMnF_4$，硫脲 $[SC(NH_2)_2]$，请看 Tolédano 和 Tolédano

(1987)]。尽管 Rb_2ZnCl_4和 $BaMnF_4$同样也包含 Lifshitz 不变量，硫脲是方程（3-88）至（3-90）所讨论情况的一个实例。在金属合金中存在调制超结构的各种实例；请参考 Selke (1988，1989) 和 De Fontaine 和 Kulik（1985）关于相应理论的最近评述，以及 Al_3Ti (Loiseau 等，1985) 和 Cu_3Pd (Broddin 等，1986) 一类的实验例证。

·p. 178·

在 $T \leq T_c$ 时，非公度相的有序可以由局域序参量密度 $\Phi(\boldsymbol{x})$ 的正弦变化来表征，低温下方程 (3-10) 中出现的非线性项表明高阶谐波项变得重要。与其用正弦变化，不如用畴壁的周期形态项来表征这种结构，即所谓的“多孤子晶格”或“孤子阶台”。另一个关于调制相的重要事实是表征调制周期的波矢并不固定在 q_{max}，而是随温度或这类问题的其它参量而变化。从3.2.3节开头的朗道规则的第三条可以预期这一点。通常，q 的这种变化停止在发生非公度结构“锁定相变”的公度值附近。在非公度区域，调制的有理数值（“长周期超结构”）可以有扩展的稳定区域，导致产生调制波长 λ 随温度（或其它可控参量，例如压强、磁场（对磁结构）、浓度（对合金，请看图3-10）等等呈无规阶梯状的函数行为。理论上在某种条件下，甚至会出现一个具有无限数量台阶的阶梯（“魔梯”，请看 Selke (1988，1989) 的讨论及参考文献)。我们也要强调，调制不必只包含一个空间方向（一个波矢)，可以包括多个波矢。二维而不是一维调制的实例有 $LiKSO_4$ (Pimenta 等，1989)。

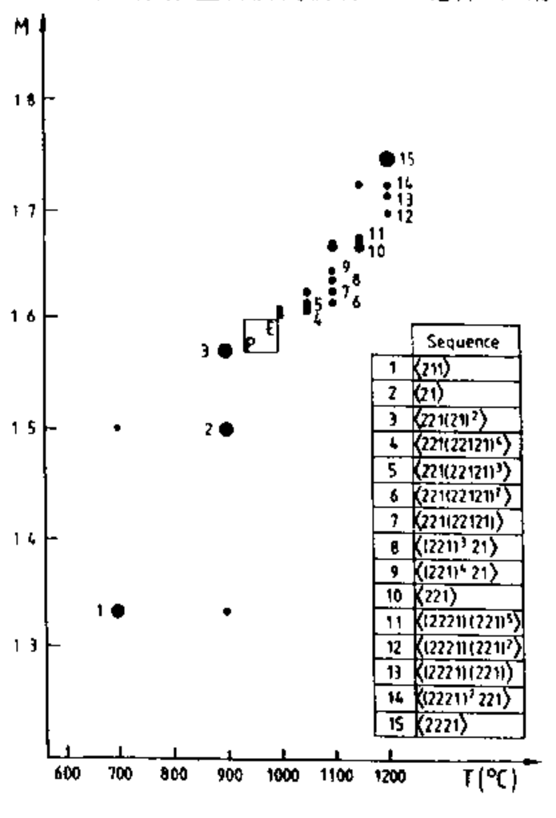


图3-10 从高分辨率电子显微像的观察中获得的作为退火温度函数的合金 $Al_{3-x}Ti_{1+x}$的周期M（以调制方向的点阵间距为单位)，每十五个不同的公度超点阵由基于 $L1_2$结构的长度为1或2的反相畴构成（1bands 或2bands，由顺序〈211〉，〈21〉等标记)。需要长退火时间以产生这些平衡态下的长周期超结构［摘自 Loiseau 等（1985）的文献］

这里我们只简单地讨论方程（3-88）至（3-90）的特殊情况，其中改变外部可控参量，有可能达到 K_1消失的多临界点，即所谓的“Lifshitz 点”(Hornreich 等，1975)，从方程 (3-88) 我们发现在 $T=T_c\ (=T_L)$ 时，有 $\chi(\boldsymbol{q})\sim q^{-4}$，将此结果与方程 (3-47) 中傅里叶变换所得结果 $\chi(q)_{T_c}\sim q^{-2+\eta}$相比较，我们可以得出结论，在 Lifshitz 点，$\eta_L=-2$，而当 $T>T_c$，我们仍然有 $\chi(\boldsymbol{q}=0)=\hat{\Gamma}_0 t_0^{-}$，即，$\gamma_L=1$。因为对于 $K_1=0$，方程 (3-88) 可以写成

$$\left.\begin{aligned}\chi(\boldsymbol{q})&=\hat{\Gamma}_0(1-T_L/T)^{-1}/[1+\xi^4 q^4]\\ \xi&=[K_2/(1-T_L/T)]^{1/4}\end{aligned}\right\} \tag{3-91}$$

我们得出结论，在 Lifshitz 点处，关联长度系数 $\gamma_L=1/4$。

·p. 179·

对于 Lifshitz 点，我们还可以提出问题，在哪些方面朗道描述是准确的，统计涨落是否对图像进行修正。结果是临界涨落非

常重要。临界维度$d^* = 8$产生“各向同性 Lifshitz 点”的情形，在

$$K_{1x}(\partial\Phi/\partial x)^2+K_{1y}(\partial\Phi/\partial y)^2+K_{1z}(\partial\Phi/\partial z)^2$$

中，所有系数K_{1x}，K_{1y}，K_{1z}同时消失。请注意更为普遍的情况是“单轴 Lifshitz 点”，在其中K_{1z}消失，而K_{1x}，K_{1y}不为零。在这种情况下，多临界行为是各向异性的，我们必须区分描述z方向的相关函数涨落的关联长度$\xi_{\|}$与另一方向的关联长度$\xi_{\perp}$，方程(3-91)只对ξ成立，而方程（3-39）仍对$\xi_{\perp}$成立。

Lifshitz 点的实验例证非常少。只有，例如，在（100）方向应力作用下的$RbCaF_3$的结构相变（Buzaré 等，1979），更为普遍的多临界点是双临界点，在那里两条不同的二级相变线相遇。我们考虑例如方程（3-10）对n分量序参量场的推广，但是每个序参量分量Φ_i有不同的系数r_i

$$\frac{1}{k_B T}\mathscr{F}[\Phi(\boldsymbol{x})]=\frac{F_0}{k_B T}+\int d\boldsymbol{x}\left\{\frac{1}{2}r_1\Phi_1^2(\boldsymbol{x})+\frac{1}{2}r_2\Phi_2^2(\boldsymbol{x})\right.$$
$$\left.+\cdots+\frac{1}{2}r_n\Phi_n^2(x)+\frac{u}{4}[\Phi^2(\boldsymbol{x})]^2+\frac{R^2}{2d}[(\nabla\Phi_1)^2+\cdots+(\nabla\Phi_n)^2]\right\}$$

(3-92)

为简单起见，四阶项取作完全各向同性。如果$r_1=r_2=\cdots=r_n$，我们可以有§3.2.2和§3.3.2中讨论的各向同性n矢量模型、我们现在考虑其中一些系数互不相同的情况，存在一个除了温度还与这些系数有关的参量p。有序的性质将由$r_i\Phi_i^2$项来决定，该项系数r_i在最高温度改变符号。假设对于$p<p_b$，$i=1$，那么我们在由$r_1(p,T)=0$所给定的$T_{c1}(p)$处有一个单分量 Ising 型相变（在这个相中，另外的分量Φ_i为“二级序参量”）。但是如果对于$p>p_b$，在最高温度$T_{c2}(p)$，系数$r_2(p,T)=0$，分量Φ_2将作为初级序参量驱动相变。于是点$p=p_b$，$T_{c1}(p)=T_{c2}(p)=T_b$，被称为双临界点。

在均匀磁场H中的弱单轴反铁磁体（图3-9）中发现有这类现象。这类系统的模型哈密顿量可以写成

$$\mathscr{H}=-\sum\{J(1-\Delta)[S_i^xS_j^x+S_i^yS_j^y]+JS_i^zS_j^z\}-H_{\|}\sum_i S_i^z \qquad (3\text{-}93)$$

其中我们假设$J<0$（反铁磁），对于$\Delta>0$，易磁化轴是z轴。对于较小的$H_{\|}$，我们有一单轴反铁磁结构，序参量是交错磁化强度的z分量M_s^z。对于较强的场$H_{\|}$，有一个转变为自旋反向结构的相变（两分量序参量，由于交错磁化的垂直分量M_s^x和M_s^y）。在方程(3-92)中，这将意味着$n=3$和$r_2\equiv r_3\neq r_1$，H作为序参量p。$T_N^{\|}(H)$和$T_N^{\perp}(H_{\|})$两条曲线，以及两个反铁磁结构间的一级相变线连接成一个双临界点。这类行为的一个众所周知的实例是$GdAlO_3$，$T_b=3.1242K$（Rohrer，1975）。据我们所知，另外一个实例是 Fe—Al 系统，在这个系统中铁磁顺磁临界线连接二级 A2—B2相变（图3-11）。在有关冶金学的文献中，Fe—Al 合金的磁转变经常被忽略，A2—B2相变从二级至一级的多临界点经常被解释作三临界点。结构相变的双临界点现象同样存在于，例如［001］方向应力作用下的$SrTiO_3$中（Müller 和 Berlinger，1975）。

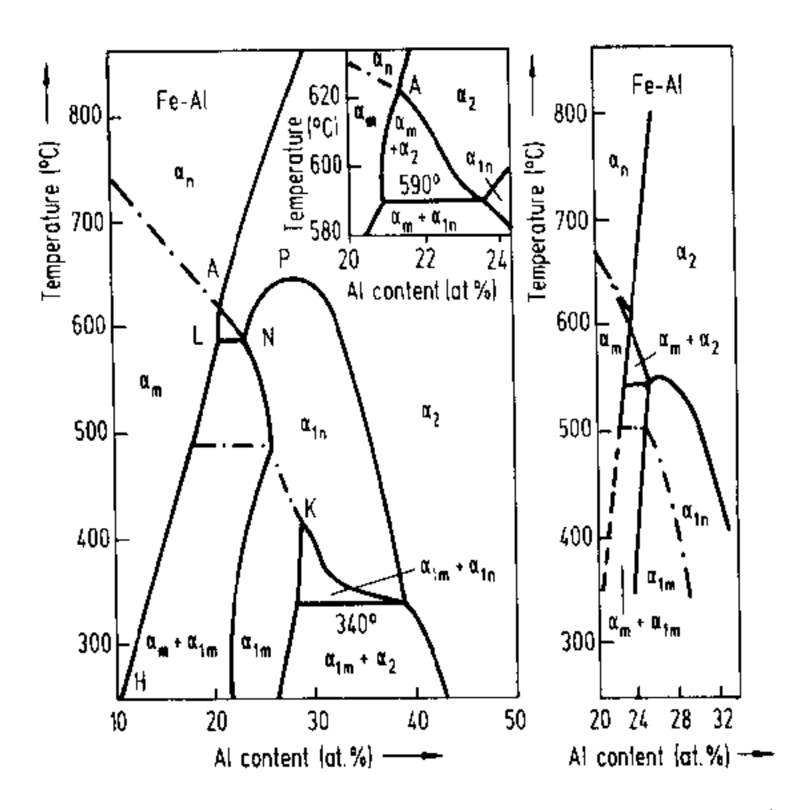


图3-11 根据 Semenovskaya (1974) (左) 的平均场计算和 Swan 等 (1972) 的实验结果所得的 Fe—Al 相图。点划线所示为铁磁顺磁相变。结晶无序 (A2) 相在非磁情况下标记为 α_n，在铁磁态下标记为 α_m。有序的 FeAl 相具有 B2结构 (图3-3)，标记为 α_2，具有 DO_3结构的有序 Fe_3Al 相被分别标记为 α_{1n}或 α_{1m}，根据它是非铁磁态还是铁磁有序态。请注意在这个相图中一级相变与两相区域有关，因为横坐标变量是广延量的密度，不同于图3-9中的纵坐标变量 [摘自 Semenovskaya (1974)]

双临界点附近的相图结构由重整化群方法 (Fisher 和 Nelson，1974；Fisher，1975a，b；Mukamel 等，1976a，b)，实验 (Rohrer 和 Gerber，1977) 以及 Monte Carlo 模拟 (Landau 和 Binder，1978) 进行了详细分析。除了当 $T\to T_b$ 时引入取值不同的指数外，还存在另外一个指数——"渡越指数"Φ，来描述相变线朝着多临界点的奇异趋近行为。这种行为，以及其它更为复杂的现象 (四临界点，三临界 Lifshitz 点，等) 都超出本章涉及的范围。关于多临界现象的精彩介绍，可以参看 Gebhardt 和 Krey (1979) 的文献、最近的评论可以参考 Pynn 和 Skjeltorp (1983)。

3.2.4 相变涨落动力学

·p. 181·

二级相变同样出现在临界涨落的"临界慢化"中。在结构相变中，我们谈及"软声子模"；在各向同性磁体中，当 T 从小于 T_c 处趋近 T_c 时，磁子模发生软化；在混合物的临界点附近，相互扩散变慢，等等。这种涨落动力学的临界行为由动力学临界指数来描述，我们期望存在某个当 $T\to T_c$ 时发散的特征时间 τ

$$\tau\sim\xi^z\sim|1-T/T_c|^{-\nu z} \tag{3-94}$$

结果是，由静态临界现象发展出来的许多概念 (标度律、普适性等) 可以应用到动力学

临界现象中去："动力学标度"(Halperin 和 Hohenberg，1977；Ferrell 等，1967；Hohenberg 和 Halperin，1977)，"动力学普适性分类"(Halperin 等，1974，1976；Hohenberg 和 Halperin，1977)，等等。但是，这里的情况更为复杂，因为在动力学条件下，静态普适性分类发生分裂，依赖于保守律的性质，以及基本动力学方程中的模式耦合项，等。例如，我们已经强调各向异性磁体（例如 $RbMnF_3$）、有序合金（例如 CuZn）、固体混合物的分离（例如 Zn—Al）、流体混合物的分离（例如 lutidine－水），以及气液临界点都属于同一 Ising 型静态普适性分类，但是每个例子均属于不同的动力学普适性分类。因此在各向异性反铁磁体中，无需考虑守恒律，而浓度守恒对所有混合物（其中序参量守恒）和有序合金（其中序参量不守恒，但是与守恒的"无序密度"耦合在一起）都很重要。尽管在固体混合物中局部浓度简单地可通过扩散弛豫，流体混合物中流体动力学的流动效应起作用，并且在液气临界点处也发生作用。在后面一种情况中，我们需要考虑能量守恒；在固体混合物中，它当然不发生作用，声子对于所考虑的构型自由度，起"热浴"的作用。

这里我们将不详细阐述临界动力学，而只给出关于非保守序参量的最简单的唯象讨论（van Hove，1954）。考虑在空间 $\boldsymbol{x}$ 和时间 t 处与平衡态的序参量的偏离量 $\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)$，讨论这一偏离量怎样衰减和怎样回复至平衡态。我们知道，不可逆热力学的标准假设是弛豫假设

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)=-\Gamma_0\frac{\partial\mathscr{F}}{\partial\Delta\Phi(\boldsymbol{x})} \tag{3-95}$$

式中，Γ_0是唯象速率因子。利用方程（3-10），将 $\Phi(\boldsymbol{x},t)$在 Φ_0处线性化，$\Phi(\boldsymbol{x},t)=\Phi_0+\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)$，得到

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)=-\Gamma_0\left\{(r+3u\Phi_0^2)\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)-\frac{R^2}{d}\nabla^2[\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)]\right\} \tag{3-96}$$

假设 $\Delta\Phi(\boldsymbol{x},t)$是由场 $H(\boldsymbol{x})=H_q\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x})$产生的，$H(\boldsymbol{x})$在 $t=0$时撤去。我们得到（请参看 3.2.2）

$$\frac{\Delta\Phi_q(t)}{\Delta\Phi_q(0)}=\exp[-\omega(\boldsymbol{q})t],\omega(\boldsymbol{q})=\Gamma_0/\chi(\boldsymbol{q}) \tag{3-97}$$

其中利用了方程（3-34）。因为当 $T\to T_c$ 时，$\chi(\boldsymbol{q})$在 $q=0$处发散，特征频率 $\omega(q=0)=\tau^{-1}$ 随 $\omega(q=0)\sim\chi_T^{-1}\sim\xi^{-\gamma/\nu}=\xi^{-(2-\eta)}$而消失，和方程（3-94）相比较，就得到了"常规理论的"的结果

·p.182·

$$z=2-\eta \tag{3-98}$$

尽管方程(3-98)表明存在一个标度关系将动力学指数与静态指数联系起来，但如果将临界涨落考虑进来，这个关系就不成立了。实际上，对于非保守系统，z 稍大于$2-\eta$，要获得其确切数值，还需要进一步的 Monte Carlo 研究（Wansleben 和 Landau，1987）。

并非所有涨落在趋近临界点时都衰减下来，只有那些与长波长序参量变量相联系的涨落才是如此。特征频率的动力学标度关系清楚地表示了这一点

$$\omega(\boldsymbol{q})=q^z\tilde{\omega}(\boldsymbol{q}\xi) \tag{3-99}$$

式中，$\tilde{\omega}(z)$是标度函数，具有 $\tilde{\omega}(\infty)=$常数和 $\tilde{\omega}(z\ll1)\sim z^{-z}$的性质，因此与方程（3-94）相一致。

关于动力学临界现象的绝大多数实验证据来源于中子或光的非弹性散射、NMR 或

ESR 光谱测量以及超声衰减。尽管理论与实验的符合程度是令人满意的，但许多理论的预言至今只有一部分被充分证实。关于最近的评述，请看 Hehenberg 和 Halperin (1977) 和 Enz (1979) 的文献。

最后，我们也关注一下非线性临界弛豫。考虑一种在 T_c 以下保持有序相的合金，假设突然加热至 $T=T_c$，预计序参量会随时间以奇异方式 $\Phi\sim t^{-\beta/\nu z}$ 衰减至零 (Fisher 和 Racz，1976)。类似地，如果合金从温度 $T>T_c$ 急冷至 $T=T_c$，急冷之后出现超结构峰，并随时间 t 以奇异形式增长，$S(\boldsymbol{q},t)\sim t^{\gamma/\nu z}$ (Sadiq 和 Binder，1984)。同样也存在关于其余性质的非线性弛豫（有序能，电阻率）的预言 (Binder 和 Stauffer，1976a；Sadiq 和 Binder，1984)。

还有一个非常重要的课题是一级相变动力学，在这里我们不对此进行讨论，但是，本书的其余章节将对此讨论（请看第4和第7章）。

3.2.5 相变的表面效应和急冷无序效应：简单评述

如果一个系统包含了可移动的杂质原子，我们称之为"退火无序"(Brout，1959)。从统计热力学的观点来说，这类可移动杂质的作用类似于所考虑系统的附加组分。对于二级相变，这类小量杂质的附加组分具有相当微小的作用：纯材料相对于相变点稍有移动，因为这些杂质的浓度在正常情况下是严格守恒的，原则上预期会出现临界指数的所谓"Fisher 重整化"(Fisher，1968)，§3.2.2中作了讨论。对于少量杂质，相变点周围发生这种情况的区域非常狭窄，所以这种效应并不重要。

·p.183·

一般来说这类杂质效应对一级相变更为重要，例如，对于纯的一元系统，在完全确定的熔点处发生熔化相变，而可移动杂质的存在使相变分裂成两个点，在二元系统的相图上对应于"固相线"和"液相线"。对于少量杂质物质，这类分裂简单地正比于给定类别的杂质浓度。实际材料中可能包含了各种具有不同的化学性质和不同浓度且不为所知的杂质。在这些材料中出现在高维序参量空间（对应于多组元系统）中的相变线的这些分裂，像是一级相变的修正。

但是在固体中，杂质原子的扩散可以忽略不计，由于冻结、不可移动杂质引起的无序称为"急冷无序"(Brout，1959)。固体中急冷无序的其余实例是由空穴引起的，此外还有扩展缺陷：例如位错，晶界和外部表面。结果表明急冷无序对相变有极大影响，这在下面将看到。

因为一般来说系统的无序都是随机的（例如，冻结杂质的无规分布），我们希望对随机无序求平均。把无序变量在形式上定义为集合 $\{x_\alpha\}$，而用 $[\cdots]_{av}$ 表示对这些无序变量求出的平均，目的是把这种平均与统计力学的热平均 $\langle\cdots\rangle_T$ 区别开来。因此，出现急冷无序的平均自由能是

$$F=-k_BT\ln[Z\{x_\alpha\}]_{av}=-k_BT[\ln(\underset{\{\Phi_i\}}{\mathrm{tr}}\exp(-\mathscr{H}\{x_\alpha,\Phi_i\}/k_BT))]_{av} \tag{3-100}$$

而在退火无序中，对无序求平均的将是配分函数，而不是自由能

$$F_{ann}=-k_BT[\ln Z\{x_\alpha\}]_{av}=-k_BT\ln(\underset{\{\Phi_i\}}{\mathrm{tr}}[\exp(-\mathscr{H}\{x_\alpha,\Phi_i\}/k_BT]_{av})$$
$$=-k_BT\ln(\underset{\{\Phi_i\},x_\alpha}{\mathrm{tr}}\exp(-\mathscr{H}\{x_\alpha,\Phi_i\}/k_BT)) \tag{3-101}$$

方程（3-101）再次表明退火无序只是意味着我们扩大了需要包括在统计力学处理中的微观变量空间，而急冷平均［方程（3-100）］的实质是不同的。

我们可以只用一个试样晶体进行实验，而无需进行方程（3-100）所表示的对许多样品的平均。这是因为我们可以将部分微观样品认为是方程(3-100)中实际进行平均的子系统。这种宏观大系统的“自平均”性质意味着也可以省略对集合 $\{x_a\}$ 的平均 $[\cdots]_{av}$；只是为了数学表达方便起见，我们仍然保留这种形式。

首先讨论随机急冷杂质（点状缺陷！）对相变的物理效应，假设这些缺陷的浓度非常小。结果表明可以根据缺陷和局部序参量之间的局部耦合的性质，来区分不同的情况。这种耦合可以是线性的（“随机场”）、双线性的（“随机键合”）或四次的（“随机各向异性”）。作为一个例子，让我们来考虑磁 n 维矢量模型描述的磁性相变，其交换作用与格点 a_i 和 a_j 的间距有关

$$\mathscr{H} = -\sum_{i \neq j} J(\boldsymbol{a}_i - \boldsymbol{a}_j)\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - \sum_i H_i S_i^z \tag{3-102}$$

·p. 184·

在方程（3-102）中，我们已经假设杂质产生一个随机场 H_i，它具有以下性质：

$$[H_i]_{av} = 0, \quad [H_i^2]_{av} = H_R^2 \tag{3-103}$$

$\boldsymbol{S}_i$ 是具有局部序参量指向的 n 分量单位矢量。现在我们可以证明对于 $n \geq 2$，任意小幅度的随机场 H_R（物理上等价于任意小的杂质浓度）都可以破坏均匀的长程序（Imry 和 Ma，1975）：系统突变成畴的不规则分布。当 H_R（或杂质浓度）变小时，畴的平均尺寸变大。因为在临界点处不存在理想的长程序，这对应于相变的修正。

在 $n=1$和 $d=3$维的情况中，尽管 H_R 超过某一阈值 $H_R^c(T)$时（当 $T \to T_c$ 时，阈值为零）就破坏长程序，很弱的随机场则不能破坏均匀的长程序（Imbrie，1984）。但是随机场极大地改变了静态和动力学现象的性质（Villain，1985，Grinstein，1985）。在 $d=2$维情况中，很弱的随机场甚至能破坏 Ising 型（$n=1$）有序，还产生尺寸为 ξ_D，$\ln\xi_D \sim (J/H_R)^2$的畴（Binder，1983a）。

现在我们来简单地理解一下“随机场”。由于对称性，铁磁体不会出现这类缺陷，但是可以通过一个作用于反铁磁体的均匀场，来间接引入这类缺陷（Fisherman 和 Aharony，1979）。因为外场中的反铁磁体可以“转变”成合金有序-无序现象的模型（反铁磁体的磁化强度“转变”成合金浓度，请看3.3.1节）或者“转变”成（$d=2$）吸附层的有序无序现象的模型（磁化强度于是转变成覆盖度），同样地随机场效应对于有序合金或者是单原子层中有序无序相变也是很重要的。此外，由于缺陷效应，在许多结构相变中随机场起作用：位于低对称性，偏离中心位置上的离子可以产生随机电场和随机应变场。同样地，一般对称性允许随机场在稀释分子晶体中对张量序参量起作用（Harris 和 Meyer，1985）。

由于在无序中引入的是交互项，而不是“Zeeman 能量”型的项，“随机键”哈密顿量不同于方程（3-102），

$$\mathscr{H} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i^z \tag{3-104}$$

尽管在方程（3-102）中，我们已经假定对偶能量具有平移不变性（交互能 J 只依赖于自旋间距 $\boldsymbol{a}_i - \boldsymbol{a}_j$，而不依赖于它们各自的晶格矢量 $\boldsymbol{a}_i$ 和 $\boldsymbol{a}_j$），我们现在假定 J_{ij}为随机矢量，例如高斯分布

$$P(J_{ij}) \propto \exp[-(J_{ij}-\bar{J})^2/2(\Delta J)^2] \tag{3-105}$$

或者是双 δ 函数分布

$$P(J_{ij}) = P\delta(J_{ij}-J)+(1-p)\delta(J_{ij}) \tag{3-106}$$

如果$\bar{J}\gg\Delta J$（方程（3-105））或者如果$1-p\ll1$（方程（3-106）），对于$d=3$和$d=2$的情况，对于$J>0$或$\bar{J}>0$，在方程（3-104）中出现的铁磁有序只是被轻微扰动。根据 Harris（1974）提出的观点，我们可以看到如果比热指数$\alpha<0$，在出现这类缺陷的情况下系统的临界行为保持不变，而对于$\alpha\geq0$时，会出现一种新的临界行为（请看 Grinstein（1985）的评论）。当然，杂质总是导致临界温度的一些偏移，随着方程（3-106）中p的减少，这种偏离亦随之减小。当p小于临界阈值p_c时，只有有限数量的自旋集团仍然由非零交互键$J>0$相连，不再可能存在长程序。由方程（3-106）中p的变化引起的$T=0$时的相变因而可以纯粹地从几何角度解释为有限集团的连接或者是无限大的自旋“渗流”网络（Stauffer，1985），它又是由一套完全不同的指数来描述。对于方程（3-105）中$|\bar{J}|\ll\Delta J$的情况，将出现一种新型有序，它不可能出现在不存在急冷无序的系统中；发生相变后，出现的不是常规铁磁或反铁磁长程有序态，而是自旋冻结于任意方向的“自旋玻璃态”（Binder 和 Young，1986）。Edwards 和 Anderson（1975）引入了 Ising 自旋玻璃的序参量

·p. 185·

$$q_{EA}=[\langle S_i\rangle_T^2]_{av} \tag{3-107}$$

直到最近，自旋玻璃相变的性质和有序相性质仍是重点研究的课题（Binder 和 Young，1986）。因为许多不同的系统都具有自旋玻璃行为，这种对自旋玻璃的极大兴趣是可以理解的：像$Au_{1-x}Fe_x$和$Cu_{1-x}Mn_x$一类的含有少量x磁性杂质的过渡金属、$Eu_xSr_{1-x}S$一类的稀释绝缘磁体、各种非晶态合金以及RbH_2PO_4和$NH_4H_2PO_4$一类的介电材料混合物，其中自旋代表电偶极矩，而不是磁偶极矩。在“四极玻璃”（也称作“取向玻璃”）例如$K(CN)_{1-x}Br_x$和$(N_2)_xAr_{1-x}$（Loidl，1989）中发现的是四极矩而不是偶极矩的相关随机有序。但是，适用于描述自旋玻璃的概念是否也适用于过冷液体的结构玻璃相变，对此目前还存在分歧（Jäckle，1986）。

最后我们提一下可以由以下哈密顿量描写的具有随机各向异性轴的系统（Harris 等，1973）

$$\mathscr{H}=-\sum_{i\neq j}J(\boldsymbol{a}_i-\boldsymbol{a}_j)\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j-\sum_i(\boldsymbol{e}_i\cdot\boldsymbol{S}_i)^2 \tag{3-108}$$

式中，$\boldsymbol{e}_i$是矢量，其分量是具有高斯分布的相互独立的随机变量。我们相信类似于随机场系统，这一模型由于畴的破碎而破坏了长程序，也有人提出这些系统会出现自旋玻璃相。预期方程（3-108）不仅对于无序磁性材料，而且对于介电体也是合适的，其中自旋代表电偶极矩或结构相变中的原子位移矢量，等等。

对于二级相变的静态临界性质没有什么可观影响的少量急冷杂质却可以极大地影响临界动力学。这类表现的例子有，结构相变中散射函数$S(\boldsymbol{q},\omega)$在频率$\omega=0$处除了（衰减）软声子峰以外，还出现杂质引起的“中央峰”（Halperin 和 Varma，1976）。在以上杂质彻底打乱常规序的系统中（例如随机场系统和自旋玻璃），临界动力学又具有非常奇异的性质，我们能经常观察到具有变宽的弛豫时间谱的热力学激发过程的动力学特征。

·p. 186·

同样，我们有兴趣来讨论一下急冷杂质对一级相变的影响（Imry 和 Wontis，1979）。发现在一级相变附近引入了“过渡层现象”，并且纯系统中与相变有关的潜热大大降低。也有可能这类杂质效应可以完全消除潜热的不连续性，从而导致相变的修正。

在考虑扩展缺陷，例如晶界和表面时，也会出现这类相变的修正效应。这些会破坏长程序，因为系统只在空间有限区域内是近似均匀和理想的（即无缺陷）。尽管已经在理论上建立了有限尺寸效应引起的相变修正和移位（Privaman，1990），但只有少数的理论为实验所证实，例如被限制在毛细孔中的 He^4 的正常流体超流相变，或者是吸附在石墨衬底上的氧单原子层的熔化相变，衬底在100Å线性尺度 L 上是均匀的（Marx，1989）。而在临界点处，当线性尺度 L 和关联长度 ξ 可比时，通常会出现相变的修正和移位（Fisher，1971），在一级相变中，相变发生修正和移位的温度区域 ΔT 反比于系统的体积（Imry，1980；Challa 等，1986）。

扩展缺陷例如晶界和表面的一个重要效应是，它们经常导致相变有过渡层效应，即“浸润相变”（Dietrich，1988；Sullivan 和 Telo da Gama，1985），其中凝聚在表面的流体层是三维体积中气液凝聚的过渡层现象。“表面熔化”现象和“晶界熔化”现象可以类似地解释为晶体（或晶界）表面上的过渡流体层的侵扰。类似地在 Cu_3Au 一类的有序合金的表面上，“错配近邻”效应将破坏有序，以致于当系统接近体块材料的相变温度时，会出现“表面感生无序”（Lipowsky，1984）。最后，我们应关注到表面的局部临界行为不同于体块材料的临界行为这个事实（Binder，1983b）。这类效应已超出本章范围。

3.3 处理相变和相图的统计力学计算方法

3.2节中的唯象理论对相变给出了定性的认识，而实际材料的定量描述则需要更为详细的分析。在这一节中，我们将利用更微观的方法来补充唯象理论。首先，确定特定相变的基本自由度并构造合适的模型。其次，利用恰当的近似和计算方法来处理模型的统计力学。

图3-12举例说明了固体中有序无序相变的模型。相变发生时，系统的基本自由度是不同格点间的原子扩散过程（热激发）。这发生在 Al—Zn 一类的分离合金或者是有序合金如 β-CuZn 或 CuAu 系统中。

·p.187·

这类系统的模型化问题将在3.3.1节中讨论。许多结构相变具有彼此不同的性质：我们碰到过周期晶格畸变，其中原子位移可比于晶格振动。短波长畸变会产生“反铁电畸变”和“反铁电”有序，例如 $SiTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 一类的钙钛矿就是这样。对应于声子的长波长畸变将导致“铁弹有序”。3.3.2节将处理这类相变的平均场近似，其中序参量是声子简正坐标，3.3.3节专门研究平均场理论以外的数值方法。

3.3.1 合金中有序无序现象的模型

因为间隙式合金中原子的扩散运动速度（图3-12）远低于其余自由度（例如晶格振动），简单起见，我们仅关注替代式二元合金的构型统计并用局部占据变量 $\{c_i\}$ 来描述。如果格点 i 由 B 类原子占据，则 $c_i=1$，如果格点由 A 类原子占据，则 $c_i=0$。

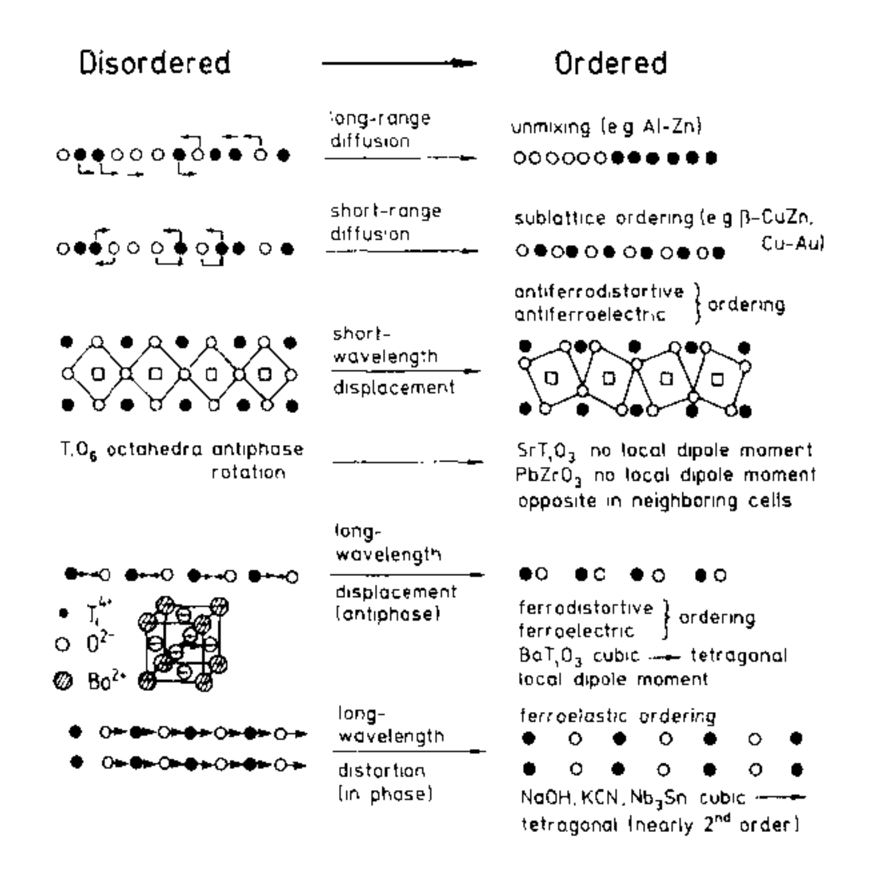


图3-12 描述固体中各种有序无序相变的基本自由度。进一步的解释，请看正文

如果忽略这些变量和其余自由度之间的耦合，哈密顿量为

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_0+\sum_{i\neq j}[c_ic_jv_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+2c_i(1-c_j)v_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+$$
$$+(1-c_i)(1-c_j)v_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]+\cdots \qquad (3\text{-}109)$$

式中，v_{AA}，v_{AB}和v_{BB}是AA，AB和BB原子对之间的相互作用。实际上可能出现包括三体和四体互作用的项，但是这里不予以考虑。空穴效应也可以很容易地包括进来，这里也不作考虑。

•p.188•

众所周知，除了在这里我们不感兴趣的常数项以外，利用变换$S_i=1-2c_i=\pm1$，我们可以把方程（3-109）简化成Ising模型方程（3-56）。自旋i和j间的“交换互作用”J_{ij}以及方程（3-56）中的“磁场”H与方程（3-109）中的互作用参量的关系为

$$J(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\equiv J_{ij}=[2v_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-v_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-v_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]/4 \qquad (3\text{-}110)$$

$$H=\frac{1}{2}\Big(\sum_{j(\neq i)}[v_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-v_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]\Big)-\Delta\mu \qquad (3\text{-}111)$$

式中，$\Delta\mu$是两类组分的化学势之差。

同样的变换也适用于流体的晶格气体模型，同时可以视为晶体表面衬底上的吸附层模型［请看Binder和Landau（1989）的总结］或者是间隙式合金的一种模型，例如金属中的氢或C，N和O一类的轻原子（Alefeld，1969；Wagner和Horner，1974；Alefeld和Völkl，1978）。如果我们将方程（3-109）—（3-111）中的B解释为占据位置，A作为空

置位置，通常有 $v_{AB}=v_{AA}=0$，因而

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_0+\sum_{i\neq j}c_ic_jv(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+\varepsilon\sum_i c_i \tag{3-112}$$

ε 为粒子在格点 i 处的结合能（对于衬底上的吸附物，这是与衬底之间的结合，当间隙物溶于金属中时，预期会出现相似的热力学焓，而对于一般的气液相变模型，则将 ε 设置于零）。类似于方程（3-110）和（3-111）的关系是

$$H=-[(\varepsilon+\mu)/2+\sum_{j(\neq i)}v(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)/4] \tag{3-113}$$

$$J_{ij}=-v(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)/4 \tag{3-114}$$

式中，μ 是化学势，$v(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$ 是格点 $\boldsymbol{x}_i$ 和 $\boldsymbol{x}_j$ 间的对相互作用。

当然很直接地就能将这种方法推广到二元（AB）合金甚至第三种选择，即格点是空穴（V），或者推广到三元合金，那么将出现更复杂的模型，例如 Potts（1952）模型（方程（3-20））；或者是 Blume 等的模型（1971）。如果二元合金中有一类原子（B）是磁性原子，例如在 Fe—Al 合金中的 Fe［请看 Dünweg 和 Binder（1987）］，则出现另外一种情况。在后面一种情况中哈密顿量是（真实的磁自旋变量现在用 $\boldsymbol{\sigma}_i$ 表示）

$$\mathscr{H}=\mathscr{H}_0+\sum_{i\neq j}[c_ic_i[v_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-J_m(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\boldsymbol{\sigma}_i\cdot\boldsymbol{\sigma}_j]+$$
$$2c_i(1-c_j)v_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+(1-c_i)(1-c_j)v_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]+\cdots \tag{3-115}$$

式中 $J_m(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$ 表示磁相互作用的强度，我们已经假设它与 Heisenberg 模型［方程（3-102），$n=3$ 和 $H_i=0$］中使用的相互作用是同一类型。

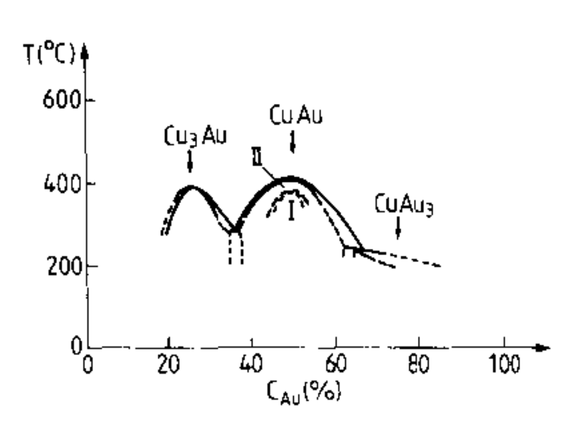


图3-13　温度浓度平面上的铜金合金的部分相图，指出了三个有序相 Cu_3Au、CuAu 和 $CuAu_3$ 的存在区域（参看图3-8a 和 c）。这些相由两相共存区域相互分隔开来（并且同更高温度下的无序相分隔开来）。这些区域的边界由实线和虚线标明。区域 Ⅱ 是在区域 Ⅰ 中出现的 CuAu 结构的长周期调制。请注意在方程(3-109)的模型中严格的对常数互作用（绝对范围内！）下，相图在 $C_{Au}=50\%$ 线附近应该具有镜像对称［摘自 Hansen（1958）］

·p. 189·

这里我们对各种模型不作进一步的分类，但是我们注意到这两个模型在方程（3-109）和（3-112）中当变换 Ising 哈密顿方程(3-56)时变得明显的共同特点：当 $H=0$ 时，改变所有自旋的符号，这一哈密顿保持不变。当 $H\neq0$ 时，对于转换 $\{S_i, H\}\rightarrow\{-S_i, -H\}$，哈密顿量保持不变。这暗示着晶格气体模型相图的粒子空穴对称性，或者是对应于二元合金模型相图中的 A，B 交换对称性。即使在非常理想的情形中，二元合金中的两种成分 A 和 B 在同一结构中结晶，并且具有相同的晶格间距，实际上相图关于曲线 $\langle c_i\rangle=1/2$ 也不对称（请看图3-13中作为实验例证的复制的 Cu—Au 相图）。对于真实相图这种不对称性存在许多令人信服的理由：(i) 严格的对势假设［方程（3-109）］并不成立，例如需要在有效哈密顿量中包括 $c_ic_jc_k$、$c_ic_jc_kc_l$ 这些项，(ii) 方程（3-109）中势能 v_{AA}、v_{AB} 和 v_{BB} 不是严格的常数，而与合金中的平均浓度 $\langle c\rangle$ 有关，因为有效晶格参数 a 和费米波数 k_F 以及进入合金有效势的

其余物理特征也与浓度 $\langle c\rangle$ 有关。实际上真实合金材料中这两个原因在某种程度上起作用——从固体电子结构理论出发，对模型哈密顿例如方程(3-109)，不存在第一性原理的推导，而一些近似的推导是可能的（Bieber 和 Gautier，1984a，b）。因为有效互作用的符号典型地以 Friedel 形式振荡变化（图3-14）

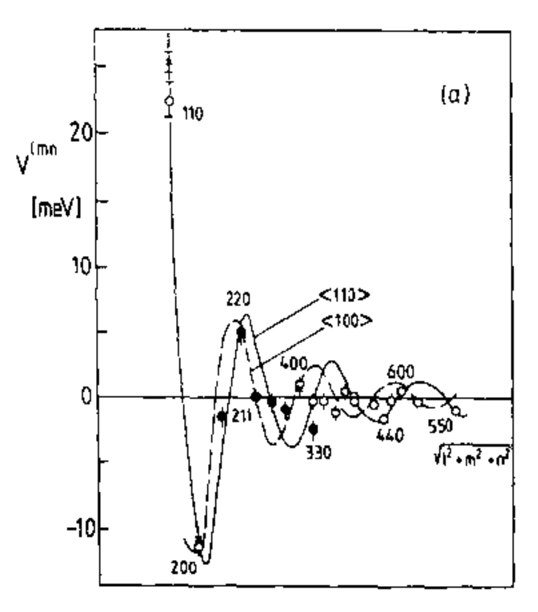
$$v(|\boldsymbol{x}|)=A\cos(2|\boldsymbol{k}_F||\boldsymbol{x}|+\varphi)/|\boldsymbol{x}|^3 \tag{3-116}$$

其中 A 和 φ 是常数，$|\boldsymbol{k}_F|$ 或者位移的微小改变、或者两者都有微小改变均导致远近邻的 $v(|\boldsymbol{x}|)$ 有相当大的改变。尽管相互作用方程(3-116)源于浓度非均匀处的导带电子的散射，在其它情形例如金属中的 H，有效互作用是由于这些填隙原子在其周围产生的弹性畸变。所产生的弹性互作用也是长程的（Wagner 和 Horner，1974）。

因为在理论上不能可靠地预言方程（3-109）—（3-115）中用到的有效互作用，我们期望从合适的实验数据中获得这些参量。对于金属合金，这类合适的实验数据是 Cowley (1950) 的短程序参量 $\alpha(\boldsymbol{x})\equiv\alpha(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$，它描述了归一化浓度关联函数，$c\equiv\langle c_i\rangle=(1-M)/2$，$M\equiv\langle S_i\rangle$

$$\alpha(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\equiv\frac{\langle c_ic_j\rangle-c^2}{c(1-c)}=\frac{\langle S_iS_j\rangle-M^2}{1-M^2} \tag{3-117}$$

它对应于 Ising 自旋表达中的归一化自旋关联函数（对于铁磁体，方程（3-117）是方程（3-43）的微观类似）。在 Ising 自旋系统的无序相中，如果我们利用分子场近似（请看下一节）就能直接地得到与波矢有关的响应函数 $\chi(\boldsymbol{q})$，它描述对波矢相关场的响应[参考方程(3-32)，(3-34)）和 (3-40)]。结果是 (Brout，1965)



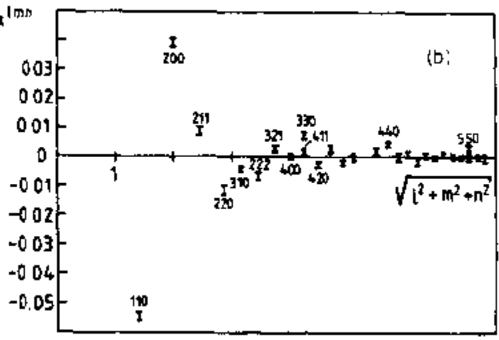


图3-14　(a) $T=560$℃，$NiCr_{0.11}$ 的互作用势 $V^{lmn}=-2J(\boldsymbol{x})$（请注意 $\boldsymbol{x}=(l,m,n)\frac{a}{2}$，$a$ 是点阵间距）与距离 $|\boldsymbol{x}|$（$|\boldsymbol{x}|=\sqrt{l^2+m^2+n^2}$）的关系，(b) 短程序参量 $\alpha(\boldsymbol{x})$（由扩散中子散射测量得到），(a) 由 (b) 导出。圆圈代表方程 (3-121) 的高温近似结果，+（代表逆向 Monte Carlo 方法的结果。实线和虚线代表〈100〉和〈110〉方向上费米波矢 $\boldsymbol{k}_F$ 具有不同选择下的 Friedel 形式方程 (3-116) 的势函数。幅值 A 和相位 Φ 作为可调参数 [摘自 Schweika 和 Hauboldt (1986)]

·p.190·

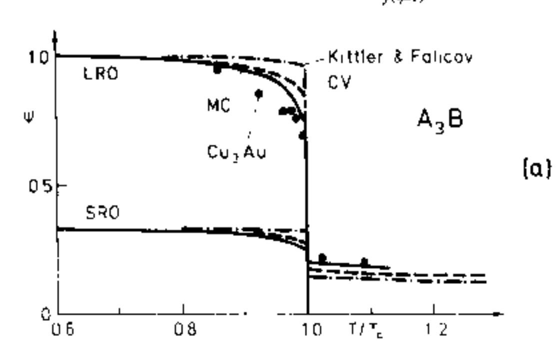
$$S(\boldsymbol{q})=k_BT\chi(\boldsymbol{q})=\frac{1-M^2}{1-[\tilde{J}(\boldsymbol{q})/k_BT](1-M^2)} \tag{3-118}$$

式中，$\tilde{J}(\boldsymbol{q})$ 是"交换作用" $J(\boldsymbol{x})$ 的傅里叶变换

$$\tilde{J}(\boldsymbol{q})=\sum_{j(\neq i)}J(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\exp[i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)] \tag{3-119}$$

在方程（3-118）中，我们再次要求存在一个将$\chi(\boldsymbol{q})$联系于结构因子$S(\boldsymbol{q})$的“涨落关系”（=所谓的“涨落耗散理论”的静态极限），它就是出现在方程（3-117）中的关联的朗道形式

$$S(\boldsymbol{q})=\sum_{j(\neq i)}\exp[i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)](\langle S_iS_j\rangle-M^2) \tag{3-120}$$



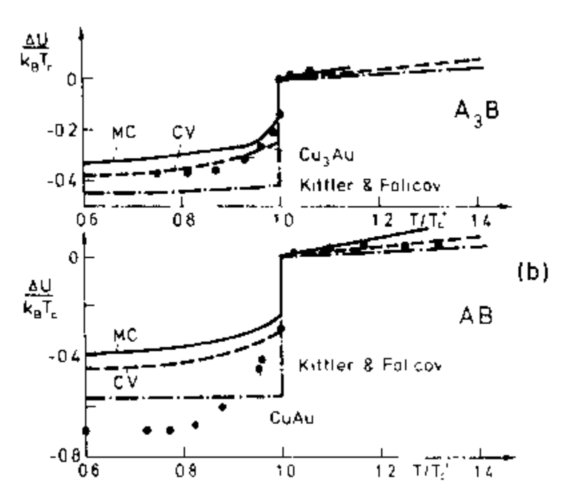


图3-15 （a）fcc点阵中A_3B结构的序参量（图3-8c）：根据Monte Carlo方法（Binder，1980）和四面体近似下的集团变分法（CV）（Golosov等，1973）以及Kittler-Falicov（1978，1979）理论，长程序参量Φ（LRO）和对于最近邻间距（SRO）的短程序参量$-\alpha_1$与温度的关系。Cu_3Au的数据是根据Keating和Warren（1951）（LRO）和Moss（SRO）（1964）的文献。（b）面心立方A_3B合金（上）和面心立方AB合金（下）的有序能ΔU（无序态中T处归一至零）与温度的关系。理论曲线与（a）图是同一来源；实验数据摘自Orr（1960）和Orr等（1960）

现在结合方程（3-118）和（3-120），我们看到漫散射密度在q空间的倒易S（$\boldsymbol{q}$）简单地与互作用的朗道变换联系在一起

$$\frac{4c(1-c)}{S(\boldsymbol{q})}=1-\frac{4\tilde{J}(\boldsymbol{q})}{k_BT}c(1-c) \tag{3-121}$$

•p. 197•

对于方程（3-109）—（3-111）中定义的模型，这一表达式精确等于$1/T$前的系数，而且是从漫散射数据中推知有关相互作用信息的标准手段之一（Clapp和Moss，1966，1968；Moss和Clapp，1968；Krivoglaz，1969）。图3-14所示为最近的一个实例。接近有序无序相变时，我们期望统计涨落效应可以修正分子场描述方程（3-121）（参看§3.2.2）；从有关$\alpha(\boldsymbol{x})$的实验数据中推导$J(\boldsymbol{x})$的更为准确的步骤是“逆向Monte Calo方法”（Gerold和Kern，1986，1990），但是这种方法也依赖于方程（3-109）中描述的Ising模型的准确与否。在分子场近似［对于合金，这经常是指布拉格-Williams（1934）近似］或Bethe（1935）近似的层次上，有可能避开方程（3-109）中那类模型并在电子结构计算中将构型自由度包括进去（Kittler和Falicov，1978，1979）。尽管这一方法在原理上似乎很有吸引力，但实际结果并不那么令人鼓舞，如图3-15所示。这种方法应用于Cu_3Au所得结果与最近邻Ising模型的Monte Carlo数据（Binder，1980），同一模型的集团变分法（Golosov等，1973）以及实验数据（Keating和Warren，1951；Moss，1964；Orr，1960）进行比较。

这一小节的结论是，有关合金中描述有序-无序现象的微观模型的研究仍然是科学研

究的一个活跃领域，而且是很复杂的领域，因为这些模型的有效与否只能由这些模型所得到的结果与实验数据的比较来判断。但是这些结果与对这些模型进行统计力学处理时引入的近似有关（例如图3-15中的实线和虚线是指同一最近邻 Ising 模型，而点划线是另外一个不同的模型）。在以下几节我们将考虑把统计力学应用于相变现象的各种不同模型的一些技巧，在本书的第9章可以找到有关所有这些问题的更多细节。

这一节我们集中讨论了合金问题，但是对于单原子吸附层中的有序无序现象也可以进行类似的讨论［请看例如 Binder 和朗道（1981，1984）的文献，其中讨论了用晶格气体模型描述 H 吸附在 Pd(100)表面上的模型系统］，以及磁性相变(De Jongh 和 Medema，1974）等等。确定相互作用参数的实验数据的来源是不同的：对于例如 EuS 类的铁磁体，不是像方程（3-118）中那样利用磁性中子漫散射，而是更为方便地从非弹性中子散射中发现的自旋波弥散曲线的测量来确定 $\tilde{J}(q)$（Bohn 等，1980）。

P·192·

3.3.2 分子场理论及其推广（集团变分法等）

分子场近似（MFA）是描述材料相变的最简单理论；尽管存在缺点，它仍有广泛的应用，并且各种教科书中对它有极详细的阐述（Brout，1965；Smart，1966）。那么在这里我们不对它进行详细阐明，而只提及这种方法的实质。

我们从方程(3-56)的 Ising 反铁磁体开始。由泛函极小值可以从形式上找到确切的自由能（Morita，1972）

$$\mathscr{F}=\sum_{\{S_i=\pm1\}}\mathscr{H}_{\text{Ising}}(\{S_i\})P(\{S_i\})+k_BT\sum_{\{S_i=\pm1\}}P(\{S_i\})\ln P(\{S_i\}) \qquad (3\text{-}122)$$

式中求和包括系统中自旋的所有构型，$P(\{S_i\})$是构型 $\{S_i\}$ 出现的概率。那么方程（3-122）对应于热力学关系 $F=U-TS$，其中根据统计形式写出熵 S。对方程（3-122）关于 P 求极小值，就得到了系综分布

$$P_{\text{eq}}(\{S_i\})\sim\exp[-\mathscr{H}_{\text{Ising}}(\{S_i\})/k_BT]$$

可以按如下内容定义 MFA 方法，将整个晶格的自旋构型概率 $P(\{S_i\})$分解为两个率 p_i 的积，p_i 称为单一格点概率，它可以取两个不同的值：$p_+=(1+M)/2$是格点 i 处自旋向上的概率，而 $p_-=(1-M)/2$ 是格点 i 处自旋向下的概率，$p_+-p_-=M$ 是磁化强度。现在表达式 $J_{ij}S_iS_jp_ip_j$（请看方程（3-56））对可能的 p_-和 p_-进行求和，于是就得出 $J_{ij}M^2$，因此利用方程（3-119）可以将方程（3-122）简化为

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}\mathscr{F}^{\text{MFA}}=&\frac{1}{2}\tilde{J}(q=0)M^2-HM+\\&+k_BT\left[\frac{1+M}{2}\ln\left(\frac{1+M}{2}\right)+\frac{1-M}{2}\ln\left(\frac{1-M}{2}\right)\right]\end{aligned} \qquad (3\text{-}123)$$

对 $\mathscr{F}^{\text{MFA}}$关于 M 求极小，产生出基本的自洽方程

$$M=\tanh\frac{1}{k_BT}[\tilde{J}(q=0)M+H] \qquad (3\text{-}124)$$

众所周知，方程（3-124）预示着在 $T_c=\tilde{J}$ $(q=0)$ $/k_B$ 处有二级相变，并且具有与朗道理论相同的临界指数。

很明显，将 $P(\{S_i\})$分解成单一格点概率的积并只解决有效单格点问题时，我们已经

忽略了不同格点的概率之间的关联。如果我们不只是利用单格点概率，而是利用“集团概率”作为构型概率的近似，就能获得系统的改进。我们考虑几何构型的集团 c 中 n 个自旋的构型 k 出现的概率 $p_{nc}(k,i)$（c 可以是最近邻对，或三角形、四边形等）。注意对于 Ising 模型，$k=1$，…，2^n，而对于 q 态 Potts 模型，$k=1$，…，q^n。

·p. 193·

这些概率可以由多自旋关联函数 $g_{nc}(i) \equiv \langle S_i S_{j1} \cdots S_{jn} \rangle$ 来表示，其中矢量集 $\boldsymbol{x}_{j1}-\boldsymbol{x}_i$，…，$\boldsymbol{x}_{jn}-\boldsymbol{x}_i$ 定义了位于格点 i 处的类型为 c 的 n 点集团。这种从集团变分法中求极小的自由能泛函（Kikuchi，1951；Sanchez 和 De Fontaine，1980，1982）是比方程（3-123）更为复杂的对方程（3-122）的近似。如果所考虑的最大集团超过相互作用范围，我们能够精确地处理 $F=U-TS$ 中的能量项；而不像方程（3-123）中那样，熵是近似值。我们发现

$$\mathscr{F}=\frac{1}{2}\sum_i\sum_j J_{ij}g_{2,r_j}(i)+k_BT\sum_i\sum_{n,c}\gamma_{nc}\cdot\sum_{k=1}^{2n}P_{n,c}(k,i) \tag{3-125}$$

式中，系数 γ_{nc} 是组合因子，与晶格几何和包括在近似中的集团有关（Kikuchi，1951），例如在对 f.c.c. 晶格的四面体近似中，方程（3-125）中对 c 的求和包括最近邻四面体、最近邻三角形、最近邻对以及单个格点。

假设知道有序结构，有关的群对称操作可以用来减少方程（3-125）中的变量数目。在 MFA 方法中，如果考虑比 Ising 反铁磁体更为复杂的问题，那就存在一个单一的非线性自洽方程［方程（3-124）］或者是包含序参量分量的一系列方程。在 CV 方法中，当我们对方程（3-125）求极小时，就得到更大系列的包含短程序参量 $g_{nc}(i)$ 在内的耦合非线性方程。那么尽管简单的 MFA 方法对于大量不同系统仍然是适用的（Brout，1965；Smart，1966），CV 方法基本上局限于与金属合金相变有关的 Ising 型问题（De Fontaine，1979）。我们在下一节将讨论不同方法的特征。

对于任意类型的有序，我们用 MFA 方法将问题公式化，而不是像以上处理 Ising 模型［方程（3-56）］中顺磁至铁磁的简单转变［方程（3-123）和（3-124）］那样，因此可以将方程（3-123）推广成以下形式（请参考 De Fontaine，1975）：

$$\mathscr{F}^{\mathrm{MFA}}=-2\sum_{i\neq j}J(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\xi_i\xi_j+k_BT\sum_i[c_i\ln c_i+(1-c_i)\ln(1-c_i)] \tag{3-126}$$

在上式中 $\xi_i=c_i-c=(M-S_i)/2$，并略去了常数项。再次略去一个常数项，方程（3-126）对 ξ_i 的展开为

$$\Delta\mathscr{F}^{\mathrm{MFA}}=\frac{1}{2}\sum_{i,j}f''_0(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\xi_i\xi_j+\frac{1}{3!}f'''_0\sum_i\xi_i^3+\frac{1}{4!}f_0^{\mathrm{N}}\sum_i\xi_i^4 \tag{3-127}$$

其中系数为

$$f''_0(\boldsymbol{x}\neq0)=-4J(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$$

和

$$f''_0(\boldsymbol{x}=0)=k_BT/[c(1-c)] \tag{3-128}$$

$$\begin{gathered}f'''_0=-k_BT(2c-1)/[c(1-c)]^2\\ f_0^{\mathrm{N}}=2k_BT[3c^2-3c+1]/[c(1-c)]^3\end{gathered} \tag{3-129}$$

如果我们将 ξ_i 适当地归入能反映（已知或假设）态的亚晶格，就如3.2.1中所讨论的，方程（3-127）本质上产生用序参量分量表示的朗道展开。我们事先不定义亚晶格，更为方便的是引入傅里叶变换

$$X(\boldsymbol{q})=\frac{1}{N}\sum_{i}\xi_i\exp[-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{x}_i] \tag{3-130}$$

它导致

$$\Delta\mathscr{F}^{\mathrm{MFA}}=\frac{N}{2}\sum_{q}\tilde{f}''(\boldsymbol{q})|X(\boldsymbol{q})|^2+\frac{N}{3!}f_0'''\sum_{q,q',q''}X(\boldsymbol{q})X(\boldsymbol{q}')X(\boldsymbol{q}'')\cdot\delta(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}'+\boldsymbol{q}''-\boldsymbol{G})+$$
$$\frac{N}{4!}f_0^{\mathrm{N}}\sum_{q,q',q'',q'''}X(\boldsymbol{q})X(\boldsymbol{q}')X(\boldsymbol{q}'')X(\boldsymbol{q}''')\cdot\delta(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}'+\boldsymbol{q}''+\boldsymbol{q}'''-\boldsymbol{G}) \tag{3-131}$$

其中G是倒易晶格矢量，$\tilde{f}''(\boldsymbol{q})$可写作

$$\tilde{f}''(\boldsymbol{q})=-4\tilde{J}(\boldsymbol{q})+k_{\mathrm{B}}T/[c(1-c)] \tag{3-132}$$

比较方程（3-121）和（3-132），我们发现反结构因子［或反“磁化率”，$\chi^{-1}(\boldsymbol{q})$］简单地正比于$\tilde{f}''(\boldsymbol{q})$，因为$X(\boldsymbol{q})$和$H(\boldsymbol{q})$（除了常数外）是系综共轭热力学变量。现在特别重要的是在$\boldsymbol{q}_c$处$\tilde{J}(\boldsymbol{q})$具有极大值，相应地$\tilde{f}''(\boldsymbol{q})$具有极小值，因为对于这些波矢，方程（3-131）中首先出现$\tilde{f}''(q)$的符号改变（在最高温度）。因此无序相的稳定极限预计为

$$k_{\mathrm{B}}T_c=4\tilde{J}(\boldsymbol{q}_c)c(1-c) \tag{3-133}$$

如果在这一温度出现二级相变，它实际上应该由“浓度波”$X(\boldsymbol{q}_c)$作为序参量来进行描述［也请看方程（3-31）后的讨论］。在许多情况中$\tilde{J}(\boldsymbol{q})$的极大值出现在Brillouin区的特殊对称点，并且在倒易空间中的对称性考虑有利于研究所产生的有序结构(De Fontaine，1975，1979；Khachaturyan，1973，1983)。

合金有序无序转变的这种公式化处理类似于结构相变的处理，类似于方程(3-127)的模型哈密顿量可以写出来。我们现在有与元胞中l类原子的晶格矢量$\boldsymbol{x}$有关的位移矢量$\boldsymbol{u}_1(\boldsymbol{x})$而不是浓度偏差$\xi_i$来作为序参量。就像将$\xi_i$与浓度偏差的傅里叶变换$X(\boldsymbol{q})$联系起来是有用的一样，将$\boldsymbol{u}_l(\boldsymbol{x})$与声子简正坐标$Q_{k,\lambda}$联系起来也是很有用的，$\boldsymbol{u}_1(\boldsymbol{x})$定义为

$$\boldsymbol{u}_1(\boldsymbol{x})=\frac{1}{\sqrt{NM_1}}\sum_{k,\lambda}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{k},\lambda)Q_{k,\lambda} \tag{3-134}$$

式中，M_1是第i个元胞中处于位置$\boldsymbol{R}_l^i$处l类原子的质量，$\boldsymbol{e}_1(\boldsymbol{k},\boldsymbol{x})$是声子极化矢量，$\lambda$表明了声学支，$\boldsymbol{k}$为波矢（图3-16）。在这种情形中，$\langle Q_{k_c,\lambda_0}\rangle_T$充当了相变中序参量分量的角色：在平均场理论中有关的本征频率在T_c处消失（“声子软化”）。如果波矢为$\boldsymbol{k}_0$的声子在Brillouin区边界处发生软化，假如声子是极化声子，它产生局域偶极矩，则有反铁电序。对子非极化声子，例如$T_c=106\mathrm{K}$时$SiTiO_3$中的相变，其中$\boldsymbol{k}_0=\pi\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)/a$（软声子在物理上对应于相邻$TiO_6$八面体的反相位旋转，如图3-12中图解所示），这一转变将导致“反铁电畸变”序。对应于光学声子的长波长畸变将导致

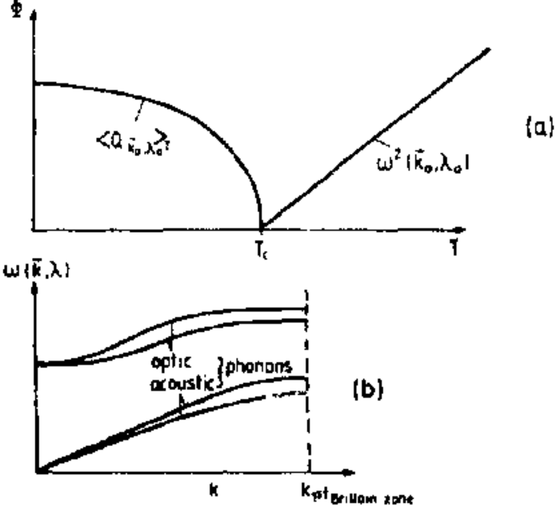


图3-16　(a)位移型结构相变中序参量$\Phi=\langle Q_{k_0}\lambda_0\rangle_T$和“软模”频率平方$\omega^2(k_0\lambda_0)$随温度变化的示意图。(b)$T>T_c$时的声子谱示意图。请注意光学和声学支声子都能发生软化，对于光学支声子来说，软化常发生在第一Brillouin边界而不是中心处

铁电序（一个实例是 $Pb_5Ge_3O_{11}$，其中 $\boldsymbol{k}_0=0$，$T_c=450K$ [Gebhardt 和 Krey，1979]）。同样也有一级顺电铁电相变，例如，$BaTiO_3$的立方四方相变，因此不出现软化模。

就像"宏观"铁电序可以与作为表征原子尺度位移的微观序参量的有关光学声子的简正坐标 $Q_{k0=0,\lambda}$联系起来一样，在唯象理论方程(3-27)中用应变张量 $\epsilon_{\mu\nu}$的分量作为序参量的"宏观"铁弹序也可以与声学声子联系起来。实例有马氏体材料 In-25at.%Tl，其中弹性常数的组合 $c_{11}-c_{12}$在 $T_c=195K$ 处近似软化，以及 LaP_5O_{14}，其中 c_{55}在 $T_c=400K$ 处软化，而且结构从正交转变为单斜（Gebhardt 和 Krey，1979）。这种在晶体中用原子位移进行微观描述的声子与用极化场、应变场等进行的唯象宏观描述两者之间的对应关系是凝聚态理论的一个特点（Kittel，1967）。

众所周知，我们可以定义 $Q_{k,\lambda}$，使得准简谐近似下晶体中的哈密顿量是对角化的（Born 和 Huang，1954）

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=U_0+\frac{1}{2}\sum_{i,j,l,l',\alpha,\beta}[\partial^2U/(\partial x_i^l)_\alpha(\partial x_j^{l'})_\beta]u_i^\alpha(x_i)u_l^\beta(x_j)\\&=U_0+\frac{1}{2}\sum_{k,\lambda}\omega^2(\boldsymbol{k},\lambda)|Q_{k,\lambda}|^2\end{aligned}\tag{3-135}$$

如果只保留"简谐项（即展开式中关于 ξ_i 的二次项）"，方程（3-135）就能准确地对应于方程（3-127）和（3-131）。软模式消失 $\omega^2(\boldsymbol{k}_0,\lambda_0)\sim(T-T_c)$，因此又等价于朗道展开中二次项系数 $r\sim(T-T_c)$的消失。当然，正如朗道理论中那样，在 $T<T_c$ 时，对于用稳定序参量 $\langle Q_{k_0,\lambda_0}\rangle$ 来描述有序相，Q 中更高阶的"非简谐"项是至关重要的。

由于这些非简谐项将软模式 Q_{k_0,λ_0}与其它非临界模式耦合起来，这些非简谐项彻底修正了从 MFA 中得到的相变图像。这种模式间的耦合引起了软模的衰减。实际上在有些情况下，我们甚至期望一个过阻尼软模和中央峰的出现（Gebhardt 和 Krey，1979；Bruce 和 Cowley，1981）。

就像方程（3-131）中阐明的那样，在倒空间中处理朗道型展开中的非简谐高阶项是很麻烦的。将元胞中由软模式 Q_{k_0,λ_0}产生的位移矢量幅度定义为 Φ_i，我们可以将单分量结构相变的模型用公式表述为（Bruce 和 Cowley，1981）

$$\mathscr{H}_{\Phi^4}=\sum_i[\frac{1}{2}r\Phi_i^2+\frac{1}{4}u\Phi_i^4]+\sum_{i\neq j}\frac{1}{2}C(\Phi_i-\Phi_j)^2\tag{3-136}$$

·p.196·

式中 r、u 和 C 是唯象系数。最后一项对应于相邻晶格元胞间位移的简谐互作用，而非简谐性局限于"单格点哈密顿"$[r\Phi_i^2/2+u\Phi_i^4/4]$。注意如果选择 $f_0''=0$，方程（3-136）完全等价于方程（3-127）中"哈密顿量"$\Delta\mathscr{F}^{MFA}$，因为 $(\Phi_i-\Phi_j)^2=\Phi_i^2+\Phi_j^2-2\Phi_i\Phi_j$，而且系数 C 等同于 $f''_0(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)$，其中 $\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j$ 是最近邻距离 $\boldsymbol{a}$。另一方面，如果满足 $(\Phi_i-\Phi_j)\approx\boldsymbol{a}\cdot\nabla\Phi_i$，方程（3-136）中的"$\Phi^4$模型"可以同样考虑为自由能泛函方程（3-10）的晶格类比［请看 Milchev 等（1986）的讨论］。

一个有趣的特征与经历畸变的原子所感受到的有效单格点哈密顿量有关。我们已经假定有序结构是双重简并的；T_c 以下原子可以位于双势阱的左边或右边的极小值处。如果 T_c 以上单一格点势基本上是同一类型，而且只有极小值附近的原子分布多少是随机的，这种转变就称为"有序无序型"。这出现在例如氢键铁电体，还有类似于上述合金的亚晶格有序。另一方面，如果单一格点势本身在 T_c 以上转变成单一势阱形式，这种转变就

称为“位移型”。尽管人们经常认为位移型结构转变在接近转变温度 T_c 时显示出确切定义的软声子，现在已经清楚所有这些具有单分量序参量的结构转变在接近 T_c 时都获得有序无序转变的特征，这是“普适性原理”的要求，那么“有序无序型”或“位移型”结构相变特征之间的区别就不是那么严格了（Bruce 和 Cowley，1981）。

我们也应该注意到 $\omega(\boldsymbol{k}_0,\lambda_0)$ 在 T_c 附近的软化并不意味着位移 $u_i(x)$ 变得很大。实际上我们预期结构相变中原子的均方位移只具有能量型奇异性（Meissner 和 Binder，1975）：

$$\langle \boldsymbol{u}_i^2\rangle_T-\langle \boldsymbol{u}_i^2\rangle_{T_c}\sim(T/T_c-1)^{1-\alpha} \tag{3-137}$$

其中 α 是比热指数。这一点很重要，因为 $\langle \boldsymbol{u}_i^2\rangle_T$ 很容易在实验上从 Mössbauer 效应以及描述 X 射线或中子散射的布拉格峰的温度变化的 Debye-Waller 因子中推导出来。

我们以对一级结构相变理论的评论作为这小节的结束语。通常的方法是将分析完全地限制在准简谐近似的框架中，其中系统体积为 V 和温度为 T 的自由能写作

$$F(T,V)=U-TS=U_0(V)+\frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},\lambda}\hbar\omega_V(\boldsymbol{k},\lambda)+$$

$$+k_BT\sum_{\boldsymbol{k},\lambda}\ln[1-\exp(-\hbar\omega_V(\boldsymbol{k},\lambda)/k_BT)] \tag{3-138}$$

那么如果知道方程（3-135）中决定动力学矩阵 $\partial^2U/[(\partial x_i^l)_\alpha(\partial x_j^{l'})_\beta]$ 的有效势，就能得到给定体积的声子频率 $\omega_V(\boldsymbol{k},\lambda)$ 和自由能 $F(T,V)$。当然在这个方法中关于材料结构的知识是假定的。可以通过进行两相的计算并确定两相自由能曲线相交的温度 T_c 来处理不同结构间的一级相变。因为上面曾指出准简谐理论是平均场类型的计算，一级相变也通过相的稳定极限显示出来，在那里软模消失；因此我们不是在确定 T_c 而是确定 T_0 或 T_1，它们通常接近于实际的相变温度（参看图3-6b）。在许多材料中已经尝试过这种准简谐方法来处理结构相变。最近的实例有 $RbCaF_3$（Boyer 和 Hardy，1981）以及 CaF_2 和 SnF_2 体系，这些都显示出转变为超离子导电态的相变（Boyer，1980，1981a，b）。

·p. 197·

3.3.3 计算机模拟技术

在计算机模拟中我们考虑一个有限系统（为了避免表面效应，具有周期边界条件的尺寸为 L^3 的立方盒子），并以此获得系统的有关热力学性质、关联函数等等（由其模型哈密顿量来定义），这些结果除了统计误差外是准确的。但是，这种方法局限于经典统计力学（包括准经典模型，例如 Ising 或 Potts 模型），尽管最近在量子问题上的应用已经取得可观的进步(Kalos，1985；Kalos 和 Schmidt，1984；De Raedt 和 Lagendijk，1985)。这类主要方法是分子动力学（MD）技术和 Monte Carlo（MC）技术（关于 MD 的评论，请看 Ciccotti 等，1987；Hoover，1987；Hockney 和 Eastwood，1988；关于 MC 方法，请看 Binder，1979，1984a；Mouritsen，1984；Binder 和 Heermann，1988）。在 MD 方法中，我们对遵循选定哈密顿的牛顿运动方程进行积分，假定各态历经行为，对模拟进行时间平均就得到我们感兴趣的一些性质。这一方法要求问题中包含的相关物理时间尺度彼此相差不多。MD 方法已经成功地应用于液固相变。它不适合用于研究固体合金中的有序无序现象，因为在固体 MD 方法中时间步长必须远远小于声子振动的周期，而这一时间尺度远远小于原子扩散至相邻位置所需的时间数量级，这一过程是与平衡构型自由度相关的（图3-12）。

对于后一类问题，MC 方法具有明显的优势。在 MC 方法中，用随机数构筑在模型系

统的构型空间中的随机行走。利用哈密顿调整构型之间的跃迁概率，以便根据它们合适的统计权重来历经这些构型（Binder，1979，1984a)。沿着相空间中系统路径进行“赝时间平均”就得到了期望值，与 MD 方法唯一的区别是路径现在是随机的，而不是确定的。最近已对这两种方法都进行了广泛的评述（请看上面提到的参考文献)；那么在这里我们不再详细描述，而只是谈一下研究相变时遇到的困难，并讨论几个典型的应用实例。

一个主要的困难是有限尺寸修正和相变移位。这个问题原则上很好理解（Fisher，1971；Challa 等，1986；Binder，1987a；Privman，1990)。实际上这使区分二级相变和弱一级相变变得很困难。例如需要更多的 MD 工作（Abraham，1983，1984；Bakker 等，1984）来证明具有纯 Lennard-Jones 互作用的二维固体的熔化转变是一级相变，而且这些系统中不出现假设的包括六方相在内的两个连续转变（Nelson 和 Halperin，1979)。

·p. 198·

另外一个困难是周期性边界条件（对于给定形状的盒子）偏爱固体的某些形状而抑制不“合适”的其它结构：这对研究非公度调制结构（Selke，1988，1989）和非晶格系统，例如流体固体转变或不同晶格对称性之间的相变尤其不便。例如以屏蔽 Coulomb 势相互作用的粒子（这是胶体悬浮液和胶体晶体的模型［请看 Alexander 等，1984)］除了 f.c.c. 和 b.c.c. 晶体相以外还具有流体相，而且完整相图的确定是相当困难的（Kremer 等，1986，1987；Robbins 等，1988)。处理这类问题的传统方法对不同形状的盒子重复计算，并且比较不同相的自由能。另外一个可供选择的有趣方法最近已由 Parrinello 和 Rahman (1980) 和 Parrinello 等 (1983) 提出，他们把盒子的线性尺度作为独立的动力学变量推广了 MD 方法。

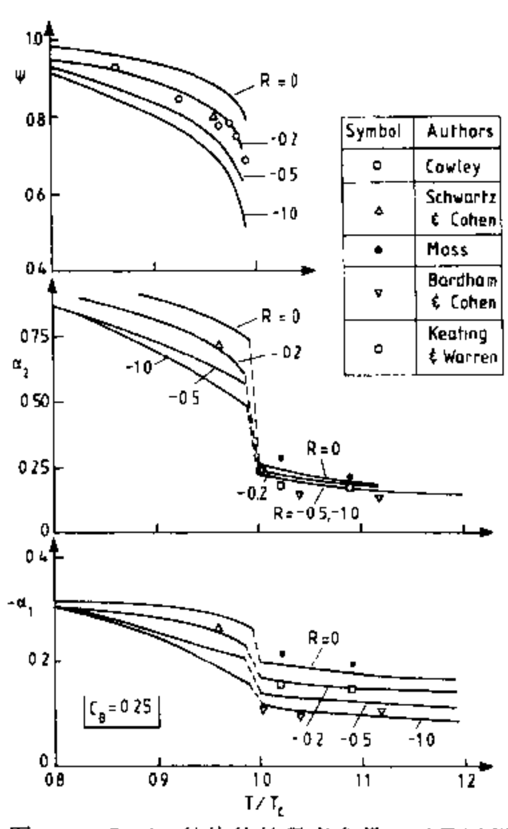


图3-17 Cu_3Au 结构的长程序参量 ψ 以及近邻、次近邻短程序参量 α_1、α_2 与温度的关系。曲线是 Binder (1986) 的 Monte Carlo 结果。圆点是 Cowley (1950)，Schwartz 和 Cohen (1965)，Moss (1964)，Bardham 和 Cohen (1976)，Keating 和 Warren (1951) 的实验数据［摘自 Binder (1986)］

另外一个严重的问题是亚稳和滞后现象的出现；系统有可能陷入亚稳态，其寿命大于模拟所需的观察时间。区分这类长寿命亚稳态和真正的平衡态是很困难的，可能需要计算这些相的自由能。

用计算机模拟来研究一级相变时必须考虑这些问题，例如选择合适的盒子尺寸和观察时间并相应地准备初始态。接着花上足够的计算时间，并对上面提到的那些可能的陷阱进行仔细分析，那么就能得到比已经讨论过的其它方法在许多方面更为优良的、可靠和有用的结果（请看例如图3-15中作为与 f.c.c. 合金的对比)。对上面所提到的问题作出的错误判断也导致了错误的结论，最近的研究表明：最近邻互作用为 J 的面心立方

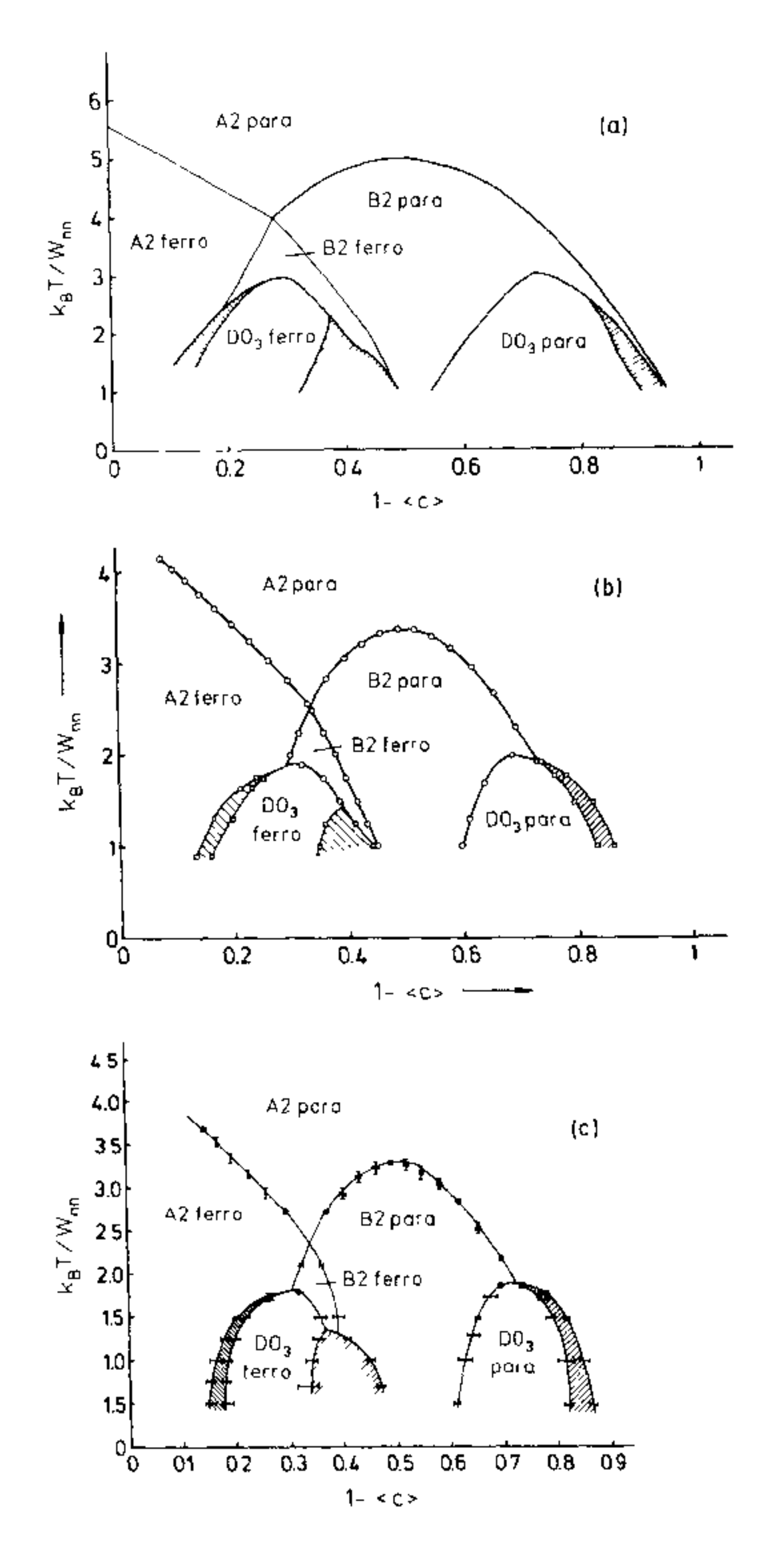


图3-18 体心立方二元合金模型的相图，近邻和次近邻结晶互作用为J_{nn}和J_{nnn}（如果应用Ising模型的术语，两者都是“反铁磁”），同一种类原子的铁磁近邻互作用为J_m，$J_{nnn}/J_{nn}=0.5$，$J_m/|J_{nn}|=0.7$；c为磁性种类原子的浓度。(a) MFA结果（布拉格-Williams近似）；(b)四面体近似下的CV方法的结果，(c) MC结果。A2相是结晶学无序相、B2和DO_3相的有序示于图3-3中。阴影部分是两相共存区。相的顺磁性和铁磁性被分别标记为para和ferro［摘自Dünweg和Binder (1987)］

Ising 反铁磁体其（AB 和 A_3B 结构间的）三相点（图3-8a，c）可以出现在 $T=0$（Binder，1980）或非零低温 $k_BT/|J|\sim1.0$处（Gahn、1986；Diep 等，1986）。不同于其它方法，这类问题总可以通过提高计算能力并对模拟"数据"进行更仔细的分析来澄清。

这类"计算机实验"的一个显著优点是可以系统地改变一个模型的互作用参量。作为例子，图3-17显示的是，具有最近邻排斥（J_{nn}）和次近邻吸引互作用 J_{nnn}（方程（3-110））的 A_3B 合金的面心立方模型中对于不同的比值 $R=J_{nnn}/J_{nn}$，长程序参量和短程序参量与温度的关系。与实验数据的比较表明在 $T<T_c$，$R=-0.2$时得到了对 Cu_3Au 合理的描述；而 $T>T_c$ 时则需要更好的数据才能更好地进行对有效互作用参数的模拟。

作为证明 MC 方法可以处理复杂相图的一个实例，我们考虑含有一个磁性组分的合金的模型方程（3-115）。为了便于与 MFA 和 CV 方法进行比较，选择磁互作用为 Ising 型

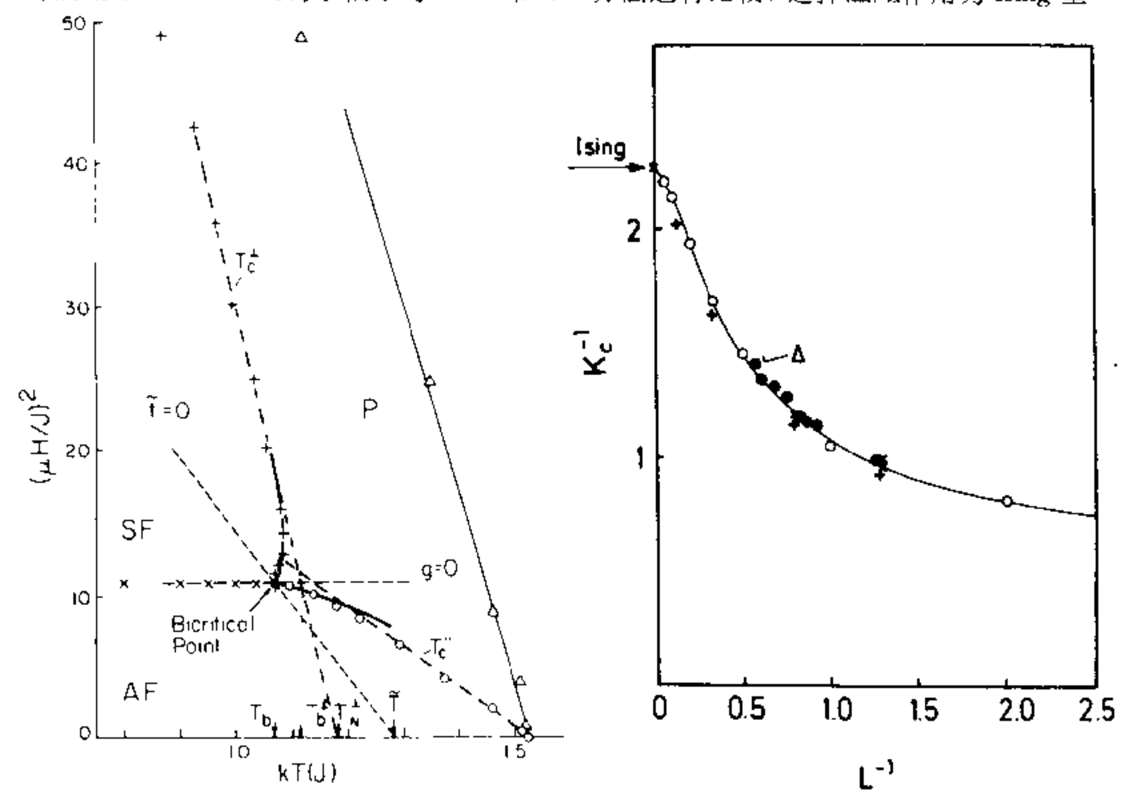


图3-19 简立方点阵上的单轴经典 Heisenberg 反铁磁体的相图，作为温度 T 以及沿易磁化轴方向的外场 $H_{\parallel}$的函数。哈密顿方程（3-93）中的各向异性参数 Δ 取作 Δ＝0.2。图中展示了 Monte Carlo 结果（十字、圆圈、实线）以及在偏离实际双临界点区域朗道理论拟合的结果（点划线）。朗道理论可能过高估计了双临界点 T_b 的位置（$T_b^*>T_b$），因而不能产生出双临界点附近相图线 T_c^-、T_c 的肚脐状奇异性。虚线表示 T_b 附近、渡越标度分析的合适的"标度轴"选择。三角符号表示另一个相图，也就是当外场垂直于易磁化轴方向的情况。这些相分别用 AF（反铁磁）、SF（自旋反转）和 P（顺磁）表示。关于这一相图的图解，请参考图3-9(a)［摘自 Landau 和 Binder（1978）］

图3-20 正方点阵上 Φ 模型（方程（3-136））的临界线 K_c^{-1}，表示在与 K^{-1}相耦合的空间里，L^{-1}定义成：$K=-rC/u$，$L=r(r+4C)/(4u)$。请注意，对于 $L^{-1}=0$，K 为有限值的情形，正方 Ising 模型产生出确切的相变温度（Onsager，1944；箭头）。(o) Milchev 等（1986）的 Monte Carlo 模拟结果；(＋) Schneider 和 Stoll（1976）的 MD 结果；(o×) Burkhardt 和 Kinzel（1979）的实空间重整化群计算结果。临界线上方出现无序相［摘自 Milchev 等（1986）］

而不是 Heisenberg 型（Dünweg 和 Binder，1987）。图3-18所示为选择互作用参数 $J_{nnn}/J_{nn}=0.5$以及 $J_{m}/|J_{nn}|=0.7$所得到的相图。在这一情况中，MFA 方法预言了一个错误的相图"拓扑"（例如，顺磁 DO_3和 A2相之间从不发生直接相变，在这两相中间总存在 B2相），而且它也过高地估计了相变温度。相反地，CV 方法得出了正确的相图"拓扑"，它估计的相变温度只高出百万之几。尽管 CV 方法不总是表现得很好（看图3-15，也请看 Binder (1980) 和 Diep 等 (1986) 对 f.c.c. 合金的讨论），它总是比简单的 MFA 方法要好得多，后者在许多方面严重地失效。

p·199·

MC 方法比起 CV 方法的一个很大的优点是它可以直接应用于具有连续自由度的系统，而CV 方法就很难做到这一点。作为例子图3-19和3-20画出了模型方程（3-93）和（3-136）的相图，即处在沿易磁化轴方向的均匀场 H 下的各向异性经典 Heisenberg 反铁磁体和正方晶格上的 Φ^4模型。请注意后一种情况 MFA 的结果在这张图中不成比例（例如 Ising 极限下 $K_c^{-1}=4$）。最后，图3-21为 $Eu_xSr_{1-x}S$ 的模型的相图（Binder 等，1979）

$$\mathscr{H}=-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}J_{ij}x_i x_j \boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j \quad (3\text{-}139)$$

其中 S_i 是 Eu 磁矩方向的单位矢量，并且从自旋波测量（Bohn 等，1980）知道 Eus 基本上只有近邻和次近邻间的超交换作用，其它的近邻互作用则相当小，$J_{nnn}/J_{nn}=-1/2$。因此图3-21显现出在没有任何可调参数的条件下计算机模拟和实验（Maletta 和 Felsch，1979）间的高度一致。请注意将分析方法应用于这类急冷无序问题尤其困难。

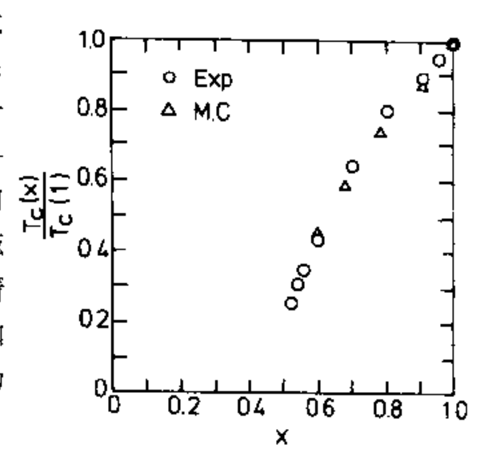


图3-21 $Eu_xSr_{1-x}S$ 的模型方程中铁磁临界温度与磁性原子浓度 x 的关系图。圆圈代表 Maletta 和 Felsch (1979) 的实验结果，三角代表稀释经典 Heisenberg 面心铁磁体的 MC 结果，具有近邻 (J_{nn}) 和次近邻 (J_{nnn}) 交互项，$J_{nnn}=-\frac{1}{2}J_{nn}$ [摘自 Binder 等 (1979)]

·p. 202·

作为这一小节的总结，我们认为只要知道合适的模型哈密顿，计算机模拟技术很适合于研究各种系统的相图，有磁性系统、金属合金、结构相变、表面吸附层等等。除了有关相图的详细信息，还可以得到长程序和短程序的详细信息。同样对于某些问题，我们也可以研究相变动力学，特别是对于合金可以利用 Monte Carlo 过程直接模拟晶体中晶格上的原子跳跃过程（Binder，1979，1984a）。

3.4 亚稳概念

自然界中亚稳相是很普遍的，对于许多实际问题，亚稳相根本不可能与稳定相区分开来（记住金刚石只是石墨的一个亚稳变形）。同样地，一级相变的近似理论很容易导致热平衡态的自由能分支，而这些分支并不对应于自由能极小值，它们通常被解释成亚稳

态或非稳态（参看图3-6和图3-22）。类似于方程（3-12），当 $H\neq0$时

$$\frac{1}{k_BTV}\left(\frac{\partial F}{\partial\Phi}\right)_T=r\Phi+u\Phi^3-\frac{H}{k_BT}=0 \tag{3-140}$$

当 $\chi_T=(\partial\Phi/\partial H)_T$ 发散时的亚稳极限为

$$r+3u\Phi_s^2=\frac{1}{k_BT}\frac{1}{\chi_T}=0$$

$$\Phi_s=\sqrt{-r/3u}=\Phi_0/\sqrt{3} \tag{3-141}$$

$$H_c=-\frac{2r}{3}\sqrt{\frac{-r}{3u}}$$

因为在亚稳态中

$$\chi_T=(3k_BTu)^{-1}(\Phi^2-\Phi_s^2)^{-1}$$

我们看到当 $\Phi\to\Phi_s$ 时，$\chi_T\to\infty$；在 $(T-\Phi)$ 面上，失稳线 $\Phi=\Phi_s(T)$起着临界点线的作用。

在许多其它理论中也有类似的行为；例如描述气液凝聚的范德瓦耳斯状态方程在两相共存区出现类似的单相态环。

·p. 203·

尽管在MFA的框架中描述亚稳态看起来直接明了，但是如果利用更准确的统计热力学模型，就不是那么一回事了。3.3.2节中讨论的启发性计算方法是CV方法，通过选择大的集团将更多的短程关联考虑进来，从而改进了MFA方法。以这种方法计算最近邻Ising反铁磁体的状态方程（Kikuchi，1967），我们发现稳定支收敛得很好，而集团越大，亚稳环则越为扁平，即临界场 H_c（方程（3－141））逐渐减小至零。状态方程的精确计算表明：当图3-22中H从0^+改变至0^-，磁化强度就从 Φ_0跳变至$-\Phi_0$，但并不产生亚稳态！但这并不奇怪，因为统计力学只是用来产生热力学平衡态信息的。配分函数由自由能极小值附近的系统组态决定。在$H<0$的磁体中，负磁化态的能量比正磁化态的能量低。因此后者并不由热力学极限配分函数产生。从对具有长程互作用系统的气液相变的严格求解中也得出相似的结论（Lebowitz 和 Penrose，1966）。

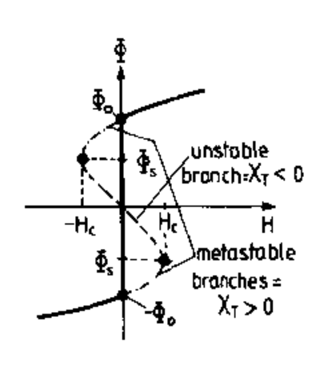


图3-22 根据朗道唯象理论，在温度 T 小于二级相变临界温度 T_c 的系统中，序参量 Φ 与共轭场 H 的关系图（示意）。$H=0$时，发生从 Φ_0至$-\Phi_0$的一级相变（粗直线）。亚稳枝（点划线）终止于“亚稳极限”或“失稳点”$(\Phi_s, -H_s)$ 处，并具有正的序参量磁化率，$\chi_T>0$，对于非稳枝（虚线），$\chi_T<0$

从对亚稳态的描述中引出两个概念（更详细的讨论请看Binder（1987a））。一个概念（Binder，1973）提出，亚稳的定义建立在考虑动力学的基础之上：从稳定平衡态的系统开始，通过外部参量（压强、温度、外场等等）的突然变化来改变系统的平衡状态。例如在图3-22中的Ising型铁磁体中，在$t<0$时，我们可以假设有一个态，$H=0^+$，$\Phi=\Phi_0>0$；当$t=0$，外场转变到负值：于是平衡磁化强度是负值，但是在从初始态 Φ_0的非平衡态向平衡态的弛豫过程中，尽管$H<0$，也可能出现 $\Phi_{ms}>0$的亚稳态，它只存在于有限寿命 τ_{ms}内。为了在这个过程中明确地定义 Φ_{ms}，其中与之有关的序参量 $\Phi(t)$ 从 $\Phi(t=0)=\Phi_0$弛豫至负平衡值 $\Phi(t\to\infty)$，τ_{ms}有必要远远大于任何内禀弛豫时间。那么亚稳态的衰减时间 τ_{ms}远远超过

系统从初始态弛豫到亚稳态的时间，并且在“非平衡弛豫函数”$\Phi(t)$中，亚稳态显现出长寿命的平坦区域，并且有$\Phi(t)\approx\Phi_{ms}$。第二个概念试图在平衡统计力学的框架中定义亚稳态，这需要适当控制相空间，以禁止双相组态的出现，使得这一组态在配分函数中不起作用。Langer (1970) 曾提出如果我们考虑一个系统 (a) 处于$-\Phi_0$和$+\Phi_0$之间的固定Φ，但是 (b) 限制系统，并将其分解成尺寸为L^d的单元，而且 (c) 要求序参量不仅整体固定在Φ，而且在每个单元中也是Φ，图3-1和图3-22中在$H=0$处的一级相变中共存的两相$-\Phi_0$和Φ_0的相分离就得到抑制。如果L足够小，即$a\ll L\ll\xi_{coex}$[这个条件与从微观哈密顿量建立连续模型条件相同，请看3.2.2 节和方程 (3-9) 及 (3-57)]，单元内部不发生相分离，因此就得到用统一序参量Φ表示的晶粒自由能密度$f_{cg}(\Phi)$，它具有朗道理论中确切的双阱形状 (图3-6a)。因为$f_{cg}(\Phi)$必须与晶粒长度尺度L有关，很清楚，$f_{cg}(\Phi)$的亚稳态不是那些在实验中所观察到的亚稳态，不像动力学定义的那样。尽管$f_{cg}(\Phi)$定义了“亚稳极限”或“失稳线”f_t，其中$(\partial^2 f_{cg}(\Phi)/\partial\Phi^2)_T=\chi_T^{-1}$转变成零并改变符号，这一亚稳极限也与$L$有关，因此并不与任何亚稳的物理极限相关。在混合物的失稳分解的范围内，也产生与失稳线相关程度的问题，这将在本书的第7章详细探讨。

在有些适合用平均场描述的系统中，亚稳态的寿命可以相当长，于是亚稳极限的平均场概念可以很有用。从§3.2.2.中的 Ginzburg 判据概念也可以理解这个事实。因为正如上面提到的那样，失稳线$\Phi=\Phi_{ms}(T)$的表现就像临界点的一条连线，要求 (参看方程 (3-58))

$$\langle[\Phi(x)-\Phi]^2\rangle_{T,L}\ll[\Phi-\Phi_s(T)]^2 \tag{3-142}$$

即，体积L^d中的均方涨落必须远小于临界点处序参量的距离平方，在这个情形中就是失稳的值。现在L的最大允许值就是亚稳态的关联长度

$$\xi=[R/(6du\Phi_s(T))^{1/2}](\Phi-\Phi(T))^{-1/2} \tag{3-143}$$

在$\Phi_s(T)$处，方程 (3-143) 呈现出ξ的奇异性，这对应于上面提到的χ_T。使用一些代数计算，我们从方程 (3-142) 和 (3-143) 中发现 (Binder, 1984c)

$$\begin{aligned}1&\ll R^2\xi^{d-2}(\Phi-\Phi_s(T))^2\sim\\&\sim R^d[\Phi_s(T)]^{(2-d)/2}[\Phi-\Phi_s(T)]^{(6-d)/2}\sim\\&\sim R^d(H_c-H)^{(6-d)/4}\end{aligned} \tag{3-144}$$

只有当相互作用范围很大时，这个条件才能满足。对于$d=3$，即使很靠近失稳线时，这个不等式也不能满足。

为了进一步澄清这个条件的物理含义并研究亚稳态的寿命问题，我们简要讨论一下成核现象的平均场理论。实际上，对于固体材料，非均匀成核 (成核于表面、晶界、位错等) 占优势；同方程 (3-144) 所允许的相比，这将限制亚稳态的存在。但是这里我们只考虑理想情况、即均匀成核 (由于统计涨落形成稳定相的“小滴”) 是亚稳态衰减的机制。因为不存在抑制这一过程的机制，在强均匀成核发生的区域不可能存在亚稳态。那么我们根据均匀成核的自由能势垒降到热力学能量k_BT数量级这个条件来估计亚稳性的固有的和最终的极限 (Binder 和 Stauffer, 1976b)。

•p. 205•

众所周知，成核势垒源于新相的体积能 (有利成核) 与小滴和周围亚稳环境相之间的表面能 (不利于成核) 之间的竞争。为了在朗道理论的框架中计算这一自由能势垒，我

们仍然可以利用方程（3-10）和（3-33）。在方程（3-33）中令 $H(x)=0$，考虑 $\Phi(z\to\infty)=\Phi_0$ 和 $\Phi(z\to-\infty)=-\Phi_0$ 的情况，并求解浓度分布 $\Phi(z)$（Cahn 和 Hilliard，1958），我们可以得到与 z 方向（图3-23a）垂直的平面（无限扩展）界面的自由能。在“经典成核理论”中（Zettlemoyer，1969）用这一自由能来估计自由能势垒。然而人们预计这一“经典成核理论”仅对那些共存线附近的亚稳态才是可靠的，在共存线附近小滴的临界半径 R^*（精确地对应于自由能势垒 ΔF^* 的小滴自由能）远远大于界面分布宽度（与共存线处的关联长度 ξ 也是同一数量级，参看图3-23a，b）。因此在接近亚稳极限时就不能利用它。Cahn 和 Hilliard（1959）将朗道理论推广到这个问题，对球形对称的情况求解了方程（3-33），其中只允许有半径为 ρ 的径向变量 $\Phi(\rho)$，并假设边界条件 $\Phi(\rho\to\infty)=\Phi_{ms}$（图3-23b，c）。尽管对于在 $\Phi_{coex}=\Phi_0$ 附近的 Φ_{ms}，这种处理方法与“经典成核理论”相符，然而对于 $\Phi_s(T)$ 附近的 Φ 却明显地不同：于是临界小滴半径 R^* 与（近乎发散）关联长度 ξ 是同一数量级（方程（3-143）），并且其分布在接近小滴中心并稍低于 Φ_s 的值时非常平缓，而不像其它的共存线分支那样。计算自由能势垒 ΔF^*，我们可以得到 T_c 附近关于温度 T 的表达式（Binder，1984c，Klein 和 Unger，1983）

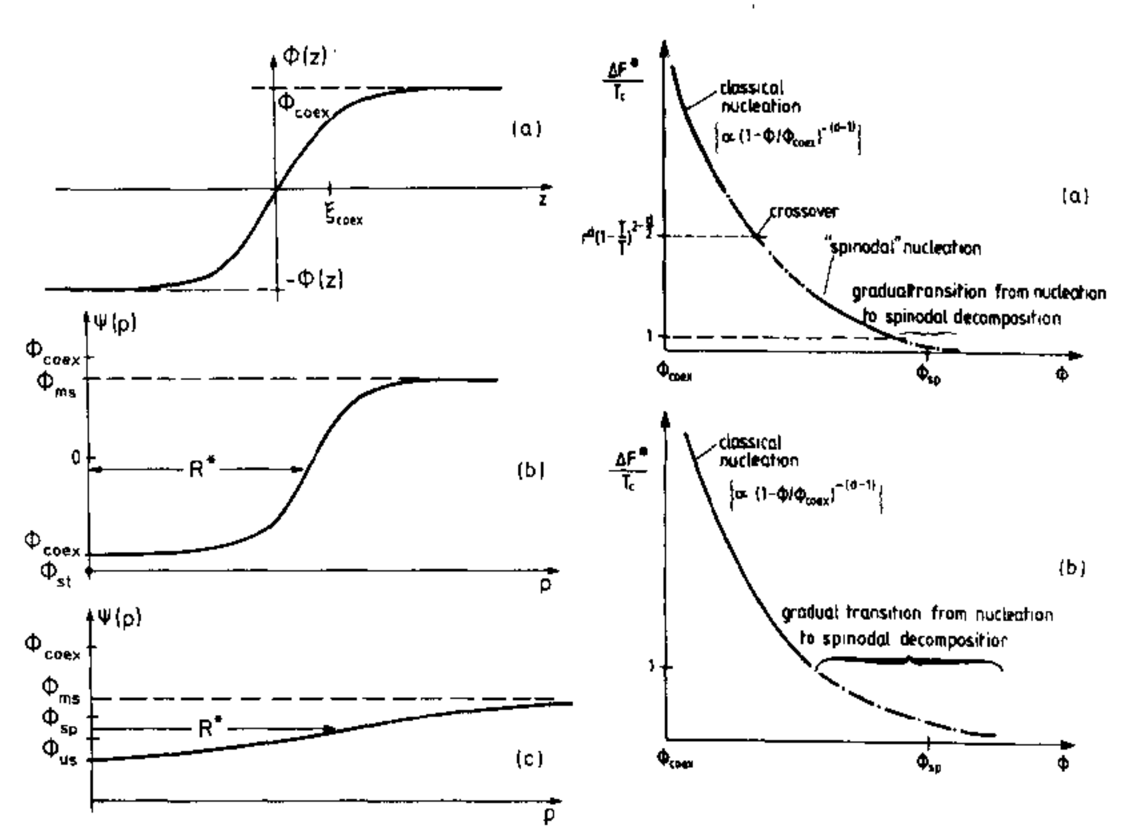


图3-23 两相共存±Φ_{coex}之间的界面处序参量 Φ（z）的分布图，(a) 界面垂直于 z 方向，(b) 共存线附近，(c) 失稳线附近处于亚稳态边缘的稳定液滴的径向序参量分布图。在（a）和（b）中，界面的内禀“厚度”是共存线附近关联长度 ξ_{coex} 的量级，而在（c）中是临界半径 R^* 的量级［摘自 Binder（1984c）］

图3-24 自由能势垒的示意图。(a) 平均场临界区域，即 $R^d(1-T/T_c)^{(4-d)/2}\gg1$；(b) 非平均场临界区域，即 $R^d(1-T/T_c)^{(4-d)/2}\ll1$。请注意由于成核率前大的系数，成核渐变至失稳分解时，前面的系数更接近于10^1而不是10^7［摘自 Binder（1984c）］

$$\frac{\Delta F^*}{k_B T_c} \sim R^d \left(1-\frac{T}{T_0}\right)^{(4-d)/2} \left(\frac{\Phi-\Phi_s}{\Phi_{coex}}\right)^{(6-d)/2} \qquad (3\text{-}145)$$

而在共存线附近，结果是

$$\frac{\Delta F^*}{k_B T_c} \sim R^d \left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{(1-d)/2} \cdot \left(\frac{\Phi_{coex}-\Phi}{\Phi_{coex}}\right)^{-(d-1)} \qquad (3\text{-}146)$$

·p. 206·

其中省略了所有数值在1至10之间的前置因子。在具有大相互作用范围 R 的系统中，在平均场临界区域成核势垒非常大，在此区域 $R^d\ (1-T/T_c)^{(4-d)/2} \gg 1$ [参看方程（3-62)]：这个控制 Ginzburg 判据的因子也作为前置因子来控制成核势垒的大小（请看图（3-24))。在这个区域中亚稳极限条件 $\Delta F^*/k_B T_c \approx 1$ 非常接近于平均场失稳线。那么失稳线附近用由图（3-23c）所示的扩散小滴对成核现象的描述就非常有意义了（“失稳成核”)。另一方面，对于具有短程互作用范围 R[在方程（3-145）和（3-146）中以晶格间距为单位进行量度] 为一的系统，远在达到失稳线之前，自由能势垒就早已接近 $k_B T$ 的量级。拐点处的奇异性就完全缺乏任何物理意义，因为远在达到拐点之前，亚稳态就早已衰减至稳定相。

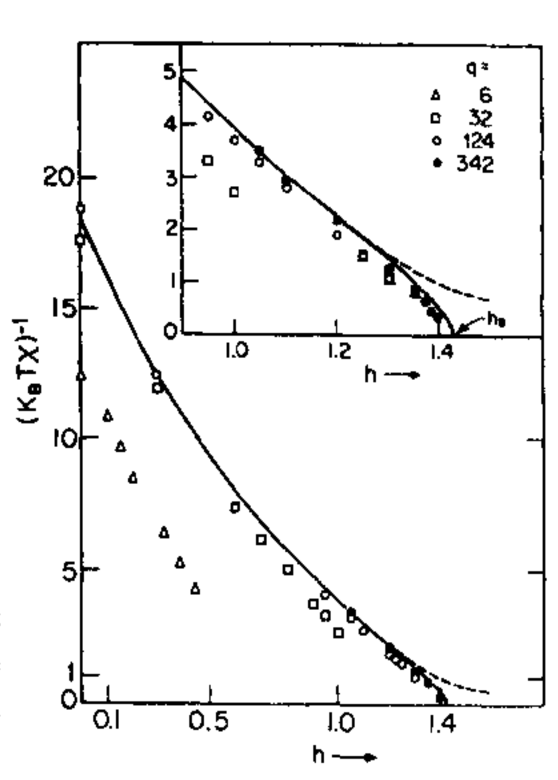


图3-25 在不同交互作用范围下，当 $T/T_c^{MFA}=4/9$ 时，Ising 铁磁体的磁化率倒数与 $h=-H/k_B T$ 的关系曲线；每个自旋以相同强度与 q 个近邻发生作用。实线是 MFA 结果，虚线是对液滴模型的拟合［摘自 Heermann 等（1982)]

把条件 $\Delta F^*/k_B T \ll 1$ 同方程（3-144）进行比较是很有益的：我们发现这些条件本质上是一致的！这并不奇怪，只要统计涨落效应非常小，MFA 方法基本上是正确的："异相涨落"（新相的小滴）也非常少，就如方程（3-145）和（3-146）所暗示的那样，形成这些小滴所需的自由能应该非常高。

·p. 207·

这些概念已由不同相互作用范围的简立方 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟检验过（图 3-25，Heermann 等，1982)。对于最近邻互作用的情形（每个自旋与 $q=6$ 个近邻相互作用)，可以看到 χ_T^{-1} 与 MFA 结果大不相同，而且可以观察到亚稳态的区域范围非常大。随着近邻数 q 的增加，这一范围也随之增大，在成核变得很可观的区域，χ_T^{-1} 的数值可以减小，并且除了紧靠亚稳极限 H_s 的附近，χ_T^{-1}-H 曲线很快地朝着 MFA 预言的地方收敛。

我们期望这里简述的想法可以应用于更为真实的系统。

3.5 讨论

材料中存在许多不同类型的相变，一个材料中存在有好几个相这一事实对某些物理性质影响很大。统计力学的方法试图提供基本概念以解决这类现象；发展分类方法以试图弄清相变的哪些方面对于特定材料是特殊的，哪些是普遍的（"普适的"）。同时理论描述可以在两个层次上进行，唯象层次上，其中以合适的序参量对热力学势进行展开，其展开系数不确定，它们只通过实验数据来调整；在微观层次上，其中由模型哈密顿出发，通过分子场近似及其变形或计算机模拟技术来进行研究。

这一章并没有给出所有这些方法的完整细节，而只是试图给出讨论以说明这些方法可以得到什么，并指导读者阅读有关课题更详细的文献。我们尝试总结这个领域的一些主要思想和概念，并描述已证实的普遍事实，实际的材料及其相变只是作为实例提及，并不追求完整和全面。尽管相变的统计热力学给出许多物理认识及特征，现在已普遍理解了各种理论方法的局限性，对于许多材料的详细理解在很多方面还是初步的；对于关注的有序现象经常缺乏足够的实验数据，或者是数据不够精确；通常不能确切地知道描述有关有序相互作用的微观模型哈密顿，或者是太复杂了以致于不存在建立在这个模型哈密顿之上的理论。很多更为精巧的方法（CV 方法，计算机模拟等）实际上只限于相对简单的模型。因此，为了提高我们对相变的认识，还需要进行更多的研究。

3.6 参考文献

Abraham, F. F. (1974), *Homogeneous Nucleation Theory.* New York: Academic.

Abraham, F. F. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50, 978.

Abraham, F. F. (1983), *Phys. Rev.* B29, 2606.

Aharony, A. (1973), *Phys. Rev.* B8, 1973.

Aharony, A. (1976), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena.* Vol. 6: Domb, C., Green, M. S. (Eds.) London: Academic, p. 358.

Aharony, A., Hohenberg, P. C., Privman, V. (1990), Preprint.

Alefeld, G. (1969), *Phys. Stat. Sol.* 32, 67.

Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.) (1978), *Hydrogen in Metals* Ⅰ, Ⅱ. Berlin: Springer Verlag (Topics in Appl. Physics, Vols. 28, 29).

Alexander, S. (1975), *Phys. Lett.* 54A, 353.

Alexander, S. Chaikin, P. M., Grant, P., Morales, G. J. Pincus, P., Hone, D. (1984), *J. Chem. Phys.* 80, 5776.

Als-Nielsen, J. (1976), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena.* Vol. 5A: Domb, C., Green, M. S. (Eds.). New York: Academic, p. 88.

Als-Nielsen, J., Laursen, I. (1980), in: *Ordering of Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*: Riste, T. (Ed.). New York: Plenum Press, p. 39

Amit, D. J. (1984), *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena.* Singapore: World Scientific.

Angell, C. A., Goldstein, M. (Eds.) (1986), *Dynamic Aspects of Structure Change in Liquids and Glasses.* New York: N. Y. Acad. of Sciences.

Ausloos, M., Elliott, R. J. (1983), *Magnetic Phase Transitions.* Berlin: Springer Verlag.

Bak, P., Domany, E. (1979), *Phys. Rev.* B20, 2818.

Bak, P., Mukamel, D. (1979), *Phys. Rev.* B19, 1604.

Bak, P., Mukamel, D., Villain, J., Wentowska, K. (1979), *Phys. Rev.* B19, 1610.

Bakker, A. F., Bruin, C., Hilhorst, H. J. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 52, 449.

Bardham, P., Cohen, J. B. (1976), *Acta Cryst.* A32, 597.

Batex, S. F., Rosedale, J. H., Fredrickson, G. H., Glinka, C. J. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 61, 229.

Baus, M. (1987), *J. Stat. Phys*, 48, 1129.

Baxter, R. J. (1973), *J. Phys.* C6, L445.

Baxter, R. J. (1982), *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics.* London: Academic.

Bean, C. P., Rodbell, D. S. (1962), *Phys, Rev*, 126, 104.

Berlin, T. H., Kac, M. (1952), *Phys. Rev*, 86, 821.

Bethe, H. (1935), *Proc. Roy. Soc*, A150, 552.

Bieber, A., Gautier, F. (1984a), *J. Phys, Soc, Japan* 53, 2061.

Bieber, A., Gautier, F. (1984b), *Z. Phys.* B57, 335.

Binder, K. (1973), *Phys. Rev*, B8, 3423.

Binder, K. (Ed.) (1979), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics.* Berlin: Springer.

Binder, K. (1980), *Phys, Rev, Lett.* 45, 811.

Binder, K. (1983a), *Z. Physik* B50. 343.

Binder, K. (1983b), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Vol. 8: Domb, C., Green, M. S. (Eds.) London: Academic Press, p. 1

Binder, K. (1984a), *Aplications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics.* Berlin: Springer Verlag.

Binder, K. (1984b), in: *Condensed Matter Research Using Neutrons*: Lovesey, S. W., Scherm, R. (Eds.) New York: Plenum Press, p. 1.

Binder, K. (1984c), *Phys. Rev*, A29, 341.

Binder, K. (1986), in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*: Janot, C., Petry, T. Richter, D., Springer, T. (Eds.). Berlin: Sringer. p. 12.

Binder, K. (1987a), *Rep. Progr, Phys.* 50, 783.

Binder, K. (1987b), *Ferroelectrics* 73, 43.

Binder, K. (1989), in: *Alloy Phase Stability*: Gonis A., Stocks, L. M. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., p. 232.

Binder, K., Meißner, G., Mais, H. (1976), *Phys. Rev* B15, 267.

Binder, K., Stauffer, D. (1976a), *Z. Phys.* B24, 407.

Binder, K., Stauffer, D. (1976b), *Adv. Phys.* 25, 343.

Binder, K., Kinzel. W., Stauffer, D. (1979), *Z. Phys.* B36, 162.

Binder, K., Landau, D. P. (1981), *Surface Sci.* 108, 503.

Binder, K., Heermann, D. W. (1988), *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction.* Berlin: Springer.

Binder, K., Young, A. P. (1986), *Rev, Mod, Phys.* 58, 801.

Binder, K., Landau. D. P. (1989), in: *Molecule-Surface Interactions*: Lawley, K. P. (Ed.). New York: Wiley & Sons, p. 91.

Blinc, R., Zeks. B. (1974). *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics.* Amsterdam: North-Holland.

Blinc, R., Levanyuk, A. P. (1986), *Incommensurate Phases in Dielectrics.* Vols. 1, 2. Amsterdam: North-Holland.

Bloch, D., Mauri, R. (1973), *Phys, Rev*, B7, 4883.

Blöte, H. W., Swendsen. R. H. (1979), *Phys. Rev, Lett.* 43, 799.

Blume. M. (1966), *Phys. Rev.* 141, 517.

Blume, M., Emery, V., Griffiths, R. B. (1971), *Phys. Rev.* A4, 1971.

Bohn, H. G., Zinn, W., Dorner, B., Kollmar, A. (1980), *Phys. Rev*, B22, 5447.

Born, M., Huang, K. (1954), *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford: Oxford Univ. Press.

Boyer, L. L. (1980), *Phys. Rev. Lett*, 45, 1858.

Boyer, L. L. (1981a), *Phys. Rev. Lett*, 46, 1172.

Boyer, L. L. (1981b), *Ferroelectrics* 35, 83.

Boyer, L. L., Hardy, J. R. (1981), *Phys. Rev.* B24. 2577.

Bragg, W. L., Williams, E. J. (1934), *Proc. Roy. Soc.* A145, 699.

Brazovskii, S. A. (1975), *Soviet Phys, JETP* 41, 85.

Bretz, M. (1977), *Phys. Rev, Lett*, 38, 501 (1975).

Broddin, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Portier, R., Guymont, M., Loiseau. A. (1986), *Phil. Mag*, A54, 395.

Brout, R. (1959), *Phys. Rev*, 115, 824.

Brout, R. (1965), *Phase Transitions.* New York: Benjamin Press.

Bruce. A. D., Aharony, A. (1975), *Phys. Rev.* B11, 478.

Bruce, A. D., Cowley, R. A. (1981), *Structural Phase Transitions.* London: Taylor and Francis.

Burkhardt, T. W., Kinzel, W. (1979), *Phys. Rev*, B20, 4730.

Burkhardt, T. W., Van Leeuwen, J. M. J. (Eds.) (1982), *Real-Space Renormalization.* Berlin: Springer

Buzare. J. Y., Fayet, J. C., Berlinger, W., Müller, K. A. (1979), *Phys. Rev, Lett*, 42, 465.

Cahn. J. W., Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys*, 28, 258.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1959), *J. Chem. Phys*,

31, 688.

Challa, M. S. S., Binder, K., Landau, D. P. (1986), *Phys. Rev. B*34, 1841.

Ciccotti, G., Frenkel, D., McDonald, I. R. (Eds.) (1987), *Simulations of Liquids and Solids*. Amsterdam: North-Holland.

Clapp, P. C., Moss, S. C. (1966), *Phys, Rev*, 142, 418.

Clapp, P. C., Moss, S. C. (1968), *Phys, Rev*, 171, 754.

Cowley, J. M. (1950), *Phys, Rev*, 77, 669.

Cowley, R. A. (1976), *Phys, Rev, B*13, 4877.

Cusack, N. E. (1987), *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*. Adam Hilger.

De Gennes, P. G. (1974), *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Clarendon Press.

De Gennes, P. G. (1979), *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press.

De Fontaine, D. (1975), *Acta Met*, 23, 553.

De Fontaine, D. (1979), in: *Solid State Physics*, Vol. 24: Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). London: Academic, p. 73.

De Fontaine, D., Kulik, J. (1985), *Acta Metall*, 33, 145.

De Jongh, J. L., Miedema, A. R. (1974), *Adv. Phys.* 23, 1.

Den Nijs, M. P. M. (1979), *J. Phys, A*12, 1857.

De Raedt, B., Binder, K., Michel, K. H. (1981), *J. Chem, Phys*, 75, 2977.

De Raedt, H., Lagendijk, A. (1985), *Phys. Repts.* 127, 235.

Diep, H. T., Ghazali, A., Berge, B., Lallemand, P. (1986), *Europhys. Lett*, 2, 603.

Dietrich, S. (1988), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 12: Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). New York: Academic, p. 1.

Dillon, J. F., Chen, E. Y., Guggenheim, H. J. (1978), *Phys, Rev, B*18, 377.

Domany, E., Schick, M., Walker, J. S., Griffiths, R. B. (1978), *Phys. Rev. B*18, 2209.

Domany, E., Shnidman, Y., Mukamel, D. (1982), *J. Phys. C*15, L495.

Domb, C., Green, M. S. (Eds.) (1972—1976), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vols. 1—6. New York: Academic.

Domb, C., Green, M. S. (Eds.) (1983—1988), *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Vols. 6—12. New York: Academic.

Dünweg, B., Binder, K. (1987), *Phys. Rev. B*36, 6935.

Edwards, S. F., Anderson, P. W. (1975), *J. Phys. F*5, 965.

Enz, C. P. (Ed.) (1979), *Dynamic Critical Phenomena and Related Topics. Proceedings*. Berlin: Springer Verlag (Springer Lecture Notes in Physics, Vol. 104).

Ferrell, R. A., Menyhard, N., Schmidt, H., Schwabl. F., Szepfalusy, P. (1967), *Phys, Rev, Lett.* 18, 891.

Fisher, M. E. (1968), *Phys. Rev.* 176, 257.

Fisher, M. E. (1971), in: *Critical Phenomena*: Green, M. S. (Ed.). London: Academic, p. 1.

Fisher, M. E. (1974), *Rev. Mod. Phys.* 46, 587.

Fisher, M. E. (1975a), *AIP Conf. Proc.* 24, 273.

Fisher, M. E. (1975b), *Phys, Rev. Lett*, 24, 1634.

Fisher, M. E. Langer, J. S. (1968), *Phys. Rev. Lett.* 20, 665.

Fisher, M. E. Nelson, D. R. (1974), *Phys. Rev. Lett.* 32, 1350.

Fisher, M. E., Racz, Z. (1976), *Phys. Rev. B*13, 5039.

Fishman, S., Aharony, A. (1979), *J. Phys. C*12, L729.

Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press.

Folk, R., Iro, H., Schwabl, F. (1976), *Z. Phys. B*25, 60.

Frazer, B. C., Shirane, G., Cox, D. E. (1965), *Phys. Rev.* 140*A*, 1448.

Fredrickson, G. H., Helfand, E. (1987), *J. Chem. Phys*, 87, 697.

Fredrickson, G. H., Binder, K. (1989), *J. Chem. Phys.* 91, 7265.

Friedmann, L. F., Tunstall, D. P. (Eds.) (1978), *The Metal-Non Metal Transition in Disordered Systems*. Edinburgh: SUSSP.

Gahn. U. (1986), *J., Phys. Chem. Solids* 47, 1153.

Gebhardt, W., Krey, U. (1979), *Phasenübergänge und kritische Phänomene—Eine Einführung*. Braunschweig: Vieweg.

Gehring, G. A. (1977), *J. Phys. C*10, 531.

Gehring, G. A. Gehring, K. A. (1975), *Rep. Progr. Phys*, 38, 1.

Gerold, V., Kern, J. (1986), in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*: Janot, C., Petry, T., Richter, D., Springer, T. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, p. 17.

Gerold, V., Kern, J. (1990), *Acta Met.*, in press.

Ginzburg, V. L. (1960), *Sov. Phys-Solid State* 2, 1824.

Giordano, N., Wolf, W. P. (1975), *Phys. Rev. Lett.* 35, 799.

Golosov, N. S., Popov, L. E., Rudan, L. Y. (1973), *J. Phys. Chem. Solids* 34, 1149—1159.

Gonis, A., Stocks, L. M. (Eds.) (1989), *Alloy Phase Stability*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.

Grazhdankina, N. P. (1969), *Sov. Phys. -Usp.* 11, 727; *Usp. Fiz. Nauk.* 96, 291.

Grinstein, G. (1985), in: *Fundamental Problems in Statistical Mechanics, VI*: Cohen, E. G. D. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 147.

Guerard, D., Herold, A. (1975). *Carbon* 13, 337.

Gunton, J. D., Droz, M. (1983), *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*. Berlin: Springer.

Gunton, J. D., San Miguel, M., Sahni, P. S. (1983), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8. Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.) London: Academic, p. 267.

Guymont, M. (1978), *Phys. Rev.* B18, 5385.

Guymont, M. (1981), *Phys. Rev.* B24, 2647.

Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.) (1984), *Decomposition of Alloys: The Early Stages*. New York: Pergamon Press.

Haplerin, B. I., Hohenberg, P. C. (1967), *Phys. Rev. Lett.* 19, 700.

Halperin, B. I., Hohenberg, P. C., Ma, S. K. (1974), *Phys. Rev.* B10, 139.

Halperin, B. I., Hohenberg, P. C., Siggia, E. (1976), *Phys. Rev.* B13, 4119.

Halperin, B. I., Varma, C. (1976), *Phys. Rev.* B14, 4030.

Hansen, M. (1958), *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw Hill.

Harris, A. B. (1974), *J. Phys.* C7, 1671.

Harris, A. B. Meyer, H. (1985), *Can. J. Phys*, 63, 3.

Harris, R., Plischke, M., Zuckermann, M. J. (1973), *Phys. Rev. Lett.* 31, 160.

Heermann, D. W., Klein, W., Stauffer, D. (1982), *Phys. Rev. Lett.* 49, 1262.

Hockney, R. W., Eastwood, J. W. (1988), *Computer Simulation Using Particles*. Bristol: Adam Hilger.

Hohenberg, P. C., Halperin, B. I. (1977), *Rev. Mod. Phys.* 49, 435.

Hoover, W. G. (1987), *Molecular Dynamics*. Berlin: Springer.

Hornreich, R. M., Luban, M., Shtrikman, S. (1975), *Phys. Rev. Lett.* 35, 1678.

Hulliger, F., Siegrist, T. (1979), *Z. Phys.* B35, 81.

Imbrie, J. Z. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 53, 1747.

Imry, Y. (1980), *Phys. Rev.* B21, 2042.

Imry, Y., Ma, S. K. (1975), *Phys. Rev. Lett.* 35, 1399.

Imry, Y., Wortis, M. (1979), *Phys. Rev.* B19, 3580.

Jäckle, J. (1986), *Rep. Progr. Phys.* 49, 171.

Jona, F., Shirane, G. (1962), *Ferroelectric Crystals*. New York: Pergamon Press.

Joyce, J. S. (1972), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2: Domb, C., Green, M. S. (Eds.), New York: Academic, Chapter X.

Kalos, M. H. (Ed.) (1985), *Monte Carlo Methods in Quantum Problems*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.

Kalos, M. H., Schmidt, K. E. (1984), in: *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*: Binder, K. (Ed.). Berlin: Springer Verlag, p. 125.

Kaplan, T. A. (1959), *Phys. Rev.* 116, 888.

Keating, D. T., Warren, B. E. (1951), *J. Appl. Phys.* 22, 286.

Khachaturyan, A. G. (1962), *Fiz. Metallov i Metallovedenie* 13, 193.

Khachaturyan, A. B. (1963), *Fiz. tverd. Tela* 5, 26; *ibid* 5, 750.

Khachaturyan, A. G. (1973), *Phys. stat. sol.* (*b*) 60, 9.

Khachaturyan, A. G. (1983), *Theory of Structural Transformation in Solids*. New York: J. Wiley & Sons.

Kikuchi, R. (1951), *Phys. Rev.* 81, 998.

Kikuchi, R. (1967), *J. Chem. Phys.* 47, 1664.

Kittel, C. (1967), *Quantum Theory of Solid*. New York: J. Wiley & Sons.

Kittler, R. C., Falicov, L. M. (1978), *J. Phys.* B18, 2506.

Kittler, R. C., Falicov, L. M. (1979), *Phys. Rev.* B19, 291.

Kleemann, W., Schäfer, F. J., Tannhäuser, D. S. (1980), *J. Magn. Magnet. Mater* 15—18, 415.

Klein, W., Unger, C. (1983), *Phys. Rev.* B28, 445.

Koch, S. W. (1984), *Dynamics of First-Ordered Phase Transitions in Equilibrium and Nonequilibrium*. Berlin: Springer.

Kötzler, J. (1984), *Z. Phys.* B55, 119.

Kötzler, J., Raffius, G., Loidl, A., Zeyen, C. M. E. (1979), *Z. Phys.* B35, 125.

Kosterlitz, J. M., Thouless, D. J. (1973), *J. Phys.* C6, 1181.

Kremer, K., Robbins, M. O., Grest, G. S. (1986), *Phys. Rev. Lett.* 57, 2694.

Kremer, K., Grest, G. S., Robbins, O. (1987), *J. Phys.* A20, L181.

Krinsky, S., Mukamel, D. (1977), *Phys. Rev.* B16, 2313.

Krivoglaz, M. A. (1969), *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals.* New York: Plenum Press.

Landau, D. P., Binder, K. (1978), *Phys. Rev.* B17, 2328.

Landau, D. P., Binder, K. (1985), *Phys. Rev.* B31, 5946.

Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1958), *Statistical Physics.* Oxford: Pergamon Press.

Langer, J. S. (1974), *Physica* 73, 61.

Larkin, A. L., Khmelnitskii, D. E. (1969), *Zh. Eksp. Fiz*, 56, 2087; *Sov. Phys, JETP* 29, 1123.

Lebowitz, J. L., Penrose, O. (1966), *J. Math. Phys.* 7, 98.

LeGuillou, J. C., Zinn-Justin, J. (1980), *Phys. Rev.* B21, 3976.

Leibler, L. (1980), *Macromolecules* 13, 1602.

Lifshitz, E. M. (1942), *J. Physique* 6, 61.

Lipowsky, R. (1984), *J. Appl. Phys.* 55, 213.

Loidl, A. (1989), *Ann. Rev. Phys. Chem.* 40, 29.

Loiseau, A., Van Tendeloo, G., Portier. R., Ducastelle, F. (1985), *J. Physique* 46, 595.

Ma, S. -K. (1976), *Modern Theory of Phase Transitions.* Reading: Benjamin Press.

Maletta, H., Felsch. W. (1979), *Phys. Rev.* B20, 1079.

Mandelbrot, B. B. (1982), *The Fractal Geometry of Nature.* San Francisco: Freeman.

Marx. R. (1989), *Phys. Rev.* B40, 2585.

McCoy, B. M., Wu. T. T. (1973), *The Two-Dimensional Ising Model.* Cambridge, Mass: Harverd University Press.

McGuire, T. R., Gambino, R. J., Pickart, S. J., Alperin. H. A. (1969), *J. Appl. Phys*, 40, 1009.

Meißner, G., Binder, K. (1975), *Phys. Rev.* B12, 3948.

Michel, K. H., Naudts, J. (1977), *J. Chem. Phys.* 67, 547.

Michel, K. H., Naudts, J. (1978), *J. Chem. Phys.* 68, 216.

Milchev, A., Heermann, D. W., Binder, K. (1986), *J. Stat. Phys*, 44, 749.

Moncton, D. E., Axe, J. D., Di Salvo, F. J. (1977), *Phys. Rev.* B16, 801.

Morita, T. (1972), *J. Math. Phys.* 13, 115.

Moss, S. C. (1964), *J. Appl. Phys.* 35, 3547.

Moss, S. C. Clapp, P. C. (1968), *Phys. Rev.* 171, 764.

Mott, N. F. (1974), *Metal-Insulator Transitions.* London: Taylor and Francis.

Mouritsen, O. G. (1984), *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena.* Berlin: Springer.

Muller, K. A., Berlinger, W. (1975), *Phys. Rev. Lett.* 22, 1547.

Müller-Krumbhaar, H. (1977), in: *Crystal Growth and Materials*; Kaldis. E. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 79.

Mukamel, D., Fisher, M. E., Domany, E. (1976a), *Phys. Rev. Lett*, 37, 565.

Mukamel, D., Krinsky, S., Bak. P. (1976b), *AIP Conf. Proc.* 29, 474.

Nienhuis, B., Riedel, E. K., Schick, M. (1980), *J. Phys*, A13, L189.

Nishiyama, Z. (1979), *Martensitic Transformation.* New York: Academic.

Onsager, L. (1944), *Phys. Rev.* 65, 117.

Orr, R. L. (1960), *Acta Met.* 8, 489.

Orr, R. L., Luciat-Labry, J., Hultgren, R. (1960), *Acta Met.* 8, 431.

Parrinello, M., Rahman, A. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 45, 1196.

Parrinello, M., Rahman, A., Vashishta, P. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50, 1073.

Patashinskii, A. Z., Pokrovskii, V. I. (1979), *Fluctuation Theory of Phase Transitions.* Oxford: Pergamon Press.

Pershan, P. S. (1986), *Structure of Liquid Crystal Phases.* Singapore: World Scientific.

Piercy, P., Pfnür, H. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59, 1124.

Pimenta, M. A., Echegut, P., Luspin, Y., Hauset, G., Gervais, F., Abélard, P. (1989), *Phys. Rev* B39, 3361.

Potts, R. B. (1952), *Proc. Camb. Phil. Soc.* 48, 106.

Privman, V. (Ed.) (1990). *Finite Size Scaling and Numerical Simulation.* Singapore: World Scientific.

Pynn, T., Skjeltorp, A. (Eds.) (1983). *Multicritical Phenomena.* New York: Plenum Press.

Robbins, M. O., Kremer, K., Grest, G. S. (1988). *J. Chem.* Phys. 88, 3286.

Rohrer, H. (1975). *Phys. Rev. Lett.* 34, 1638.

Rohrer. H., Gerber, Ch. (1977). *Phys. Rev. Lett.* 38, 99.

Roth, W. L. (1958). *Phys. Rev.* 110, 1333.

Sadiq, A., Binder, K. (1984). *J. Stat. Phys.* 35, 517.

Salanon, B., Fabre, F., Lapoujoulade, J., Selke, W. (1988). *Phys. Rev. B*38, 7385.

Salje, E. (1990). *Ferroelectrics.* in press.

Sanchez, J. M., De Fontaine, D. (1980). *Phys. Rev. B*21, 216.

Sanchez, J. M., De Fontaine, D. (1982). *Phys. Rev. B*25, 1759.

Schick, M. (1981). *Progr. Surf. Sci.* 11, 245.

Schmidt, V. H. (1978), in: *High Pressure and Low Temperature Physics*: Chu, C. W., Wollam, J. A. (Eds.), p. 237. New York: Plenum Press.

Schneider, T., Stoll, E. (1976). *Phys. Rev. B*13, 1216.

Schwartz, L. H., Cohen, J. B. (1965). *J. Appl. Phys.* 36, 598.

Schweika, W., Hauboldt, H. -G. (1986). in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*: Janot, C., Petry, T., Richter, D., Springer, T. (Eds.), Berlin: Springer Verlag, p. 22.

Scott, J. F. (1987), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*: Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). London: Academic Press, Chapter 2.

Selke, W. (1988). *Phys. Repts.* 170, 213.

Selke, W. (1989). in: *Alloy Phase Stability*: Gonis, A., Stocks, L. M. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Akad. Publ.

Semenovskaya, S. V. (1974). *Phys. Stat. Sol. (b)* 64, 291.

Smart, J. S. (1966). *Effective Field Theories of Magnetism.* Nwe York: W. B. Saunders.

Stanley, H. E. (1971). *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena.* Oxford: Oxford University Press.

Stauffer, D. (1985). *An Introduction to Percolation Theory.* London: Taylor and Francis.

Sullivan, D. E., Telo Da Gama, M. M. (1985). in: *Fluid Interfacial Phenomena*: Croxton, C. A. (Ed.). New York: J. Wiley and Sons, p. 45.

Swann, P. S., Duff, W. R., Fisher, R. M. (1972). *Metallurg. Trans.* 3, 409.

Swendsen, R. H., Krinsky, S. (1979). *Phys. Rev. Lett.* 43, 177.

Tanisaki, S. (1961). *Phys. Soc. Japan* 16, 579.

Tolédano, J. C. (1981). *Ferroelectrics* 35, 31.

Tolédano, J. C., Tolédano, P. (1987). *The Landau Theory of Phase Transitions.* Singapore: World Scientific.

Tolédano, P., Pascoli, G. (1980). *Ferroelectrics* 25, 427.

Tsakalakos, T. (1984). *Phase Transformations in Solids.* Amsterdam: North Holland.

van Hove, L. (1954). *Phys. Rev.* 93, 1371.

Villain, J. (1959). *J. Phys. Chem. Solids* 11, 303.

Villain, J. (1985). in: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*: Pynn. R., Skjeltorp, A. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 423.

Wagner, H., Horner, H. (1974). *Adv. Phys.* 23, 587.

Wansleben, S., Landau, D. P. (1987). *J. Appl. Phys.* 61, 3968.

4　均匀第二相沉淀

Richard Wagner，Reinhard Kampmann

Institut für Werkstofforschung，GKSS-Forschungszentrum GmbH，Geesthacht，Federal Republic of Germany

（刘俊明译　孟祥康校）

目录

符号与缩语表

a　点阵常数
A　溶剂原子
$\alpha_i^j(c)$　成分为 c 的相 j 中原子组分 i 的活度
B　溶质原子
c　成分
c_A　A 的原子百分数
c_0　初始成分
$\bar{c}$　平均成分
Δc　过饱和度或成分差
c_α^e　基体相 α 的平衡成分
c'^e_α　与共格沉淀相处于介稳平衡态的基体 α 相成分
c_β^e　沉淀相 β 的平衡成分
c_p　非共格颗粒的成分
c'_p　共格颗粒的成分
c_{ij}　弹性常数
c_R　在基体/颗粒界面处基体的成分
$C(i)$　平衡集团分布

D 扩散常数

$\overline{D}$ 沉淀颗粒的平均直径

E 杨氏模量

$f(R)$ 半径为 R 的沉淀相尺寸分布函数

$F(c)$，$f(c)$ Helmholtz 自由能或自由能密度

$F'(c)$，$f'(c)$ Helmholtz 约束自由能或约束自由能密度

ΔF^* 成核势垒

ΔF_{el} 弹性自由能

$\Delta F_{\alpha\beta}$ 界面自由能

$\Delta F_{ch}(c)$ 化学驱动力

f_1 沉淀相体积分数

$\widetilde{F}(\chi)$ 与时间无关的标度函数

G 吉布斯自由能

$G(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|)$ 在空间位置 $\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{r}_0$ 处的两点相关函数

H 焓

i，i' 集团中原子数目或临界尺寸集团中原子数目

J^s，J^* 静态和时间相关的成核速率

K 旋转椭球的轴比

K^* Cahn-Hilliard（CH）失稳分解理论中的梯度能系数

k 玻尔兹曼常量

M 原子迁移率

N_v 沉淀相数目密度

n_v 单位体积原子数

p 压力

R 沉淀相半径

$\overline{R}$ 沉淀相平均半径

R^* 临界核心或基体中非稳定平衡颗粒的半径

R_g 摩尔气体常量

$R(\kappa)$；$R(\lambda)$ Cahn-Hilliard 失稳分解理论的放大因子

S 熵

$S(\kappa)$ 结构函数

$S_m=S(\kappa_m)$ 结构函数最大值

T 温度

T_A 退火温度

T_H 均匀化温度

t 时效时间

U 内能

V 体积

V_α，V_β	α或β相的摩尔体积
Z	Zeldovich 因子
α，α'	基体相
α_{LSW}	LSW 理论给出的粗化速率
β	平衡沉淀相
β'	介稳沉淀相，过渡相
γ	切应变
δ	失配参数
$\eta=(1/a_0)(\partial a/\partial c)$	原子尺寸因子
$\boldsymbol{\kappa}$，κ	散射矢量和它的大小
κ_m	结构函数 $S(\kappa)$ 的最大值所对应的波数
λ	波长
μ	剪切模量
μ_i^j	相 j 中组元 i 的化学势
ν	泊松比
Ω	原子体积
$\sigma_{\alpha\beta}$	比界面能
τ	MLS 理论和 N 模型中孕育期或标度时间
AEM	分析型电子显微术
AFIM	分析型场离子显微术（原子探针场离子显微镜）
CH	Cahn-Hilliard 失稳分解理论
CHC	Cahn-Hilliard-Cook 失稳分解理论
CTEM	普通透射电子显微术
EDX	能量色散 X 射线分析
EELS	电子损失能谱
FIM	场离子显微术
HREM	高分辨电子显微术
KW	Kampmann-Wagner 模型
LBM	Langer-Bar-On-Miller 非线性失稳分解理论
LS	Langer-Schwartz 理论
LSW	Lifshitz-Slyozov-Wagner 理论
MCS	蒙特卡罗模拟
MLS	改进 Langer-Schwartz 理论
n. g.	成核生长
SANS	小角中子散射
SAXS	小角 X 射线散射
s. d.	失稳分解

· p. 218 ·

4.1 引言

在许多工业中，合金重要的性质，如机械强度和韧性、抗蠕变和抗磨损性能、磁性和超导性能等，其本质上都为第二相沉淀颗粒存在所控制。第二相颗粒通常来自冷却过程中固溶体的分解。因此，从本质上理解金属固体沉淀反应的热力学、机制及其动力学，进而精确控制其显微组织，对材料科学是非常有意义的。

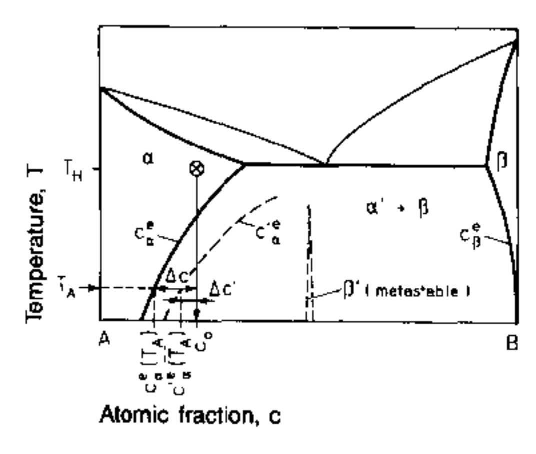


图 4-1 一个具有混溶间隙的二元合金相图示意。虚线表示介稳态共格固溶线和一可能的介稳态金属中间相 β'。长箭头表示淬火过程

正如图 4-1 示意性的二元系相图所示，由于热力学熵的要求，成分为 c_0 的单相 α 固溶体只在高温下才是稳定的。在低温下，系统自由能将通过 α 分离（‘分解’ 或 ‘相分离’）为 α' 和 β 两相而降低。

为促使沉淀反应进行，合金首先在温度为 T_H 的单相区内均匀化，然后：a）缓慢冷却至 $\alpha'+\beta$ 两相区；或者 b）先淬火至冷却介质中，再在两相区内温度为 T_A 处进行等温时效处理（图 4-1）。

在上述两种情况下，定义过饱和度 Δc 为

$$\Delta c(t)=\bar{c}-c^e_\alpha \quad (4\text{-}1)$$

当 Δc 为零时体系达到热力学平衡［式中 $\bar{c}(t)$ 为时间 t 时基体平均成分，$\bar{c}\ (t=0)\ \equiv 0$］。

对于工艺 a)，工业上常采用，时效温度和对应的平衡溶解限 c^e_α（T）不断降低。平衡态只有在冷却速率足够低而此温度下溶质原子扩散又足够快时方能达到。此时，沉淀相体积分数（f_p）和第二相颗粒的弥散度由冷却速率控制。

工艺 b）常在研究分解动力学时采用，它较之工艺 a）而言，外部条件易于控制且更易于在理论上描述（$T=T_A$=常数，D=常数）。显微组织中沉淀相体积分数和颗粒弥散度决定于 Δc（T）和时效时间 t。

· p. 219 ·

分解反应包含组分原子通过空位和（或）间隙机制扩散。因此，沉淀相微观结构随时间和温度演化而达到热力学平衡态。实际上，总是要求冶金工程师们获取具有特定沉淀相微观组织的合金。为此目的，就要求建立一个理论框架，例如通过计算机处理可实现的方法，使得在给定的合金热力学基础上可以导出合适的工艺处理参数以获得特定的显微组织。但是，对合金设计开展这种非经验性质的处理就要求建立沉淀动力学的现代理论。尽管最近在固态一级相变动力学方面所作的努力和所取得的进展，这一理论尚未达到令人满意的程度。而且，材料科学常常要求对一个原本已优化过的沉淀相显微组织在某种服役条件下的动力学演化进行预测，例如，在高温下使用的两相材料其沉淀相分

布因粗化过程将发生变化。然而，尽管粗化动力学对实际应用如此重要，但时至今日只是沉淀相体积分数接近于零时粗化理论才令人满意（参见4.6节）。而这一极限并非是工业合金所能达到的，工业合金的少数相体积分数通常超过30%。

本章将从实验学家的角度评述近期固体相分离动力学的理论和实验研究工作。重点评述诸如在什么样的水平上理论结果能得到实验的证实，在什么程度上物理冶金学家能应用这些结果等等。我们将只讨论均匀和连续的相分离机制。晶体缺陷处的异质成核、移动界面上的胞区沉淀反应及在辐照条件下的固态分离等问题将在本卷第5章中叙述。

4.2 一般处理

4.2.1 等温沉淀反应的一般性概述

以Ni-37 at.%Cu-8 at.%Al合金为例（图4-2和图4-3），对这一系统沉淀反应动力学的详细叙述放在4.5、4.6和4.7节。当尺寸分布为$f(R(t))$而形态近似为球形的溶质富集集团（'颗粒'）于等温沉淀反应中形成时，其数目密度不断增加，可以表示为

$$N_v(t)=\int f(R)\mathrm{d}R \tag{4-2}$$

其平均半径为

$$\bar{R}=\frac{\int Rf(R)\mathrm{d}R}{\int f(R)\mathrm{d}R} \tag{4-3}$$

正如所有已被研究过的均匀沉淀反应一样，在反应初期母相α和沉淀相β具有相同的晶体点阵，即两相是共格的。从图4-2的场离子显微照片和图4-3的定量数据可以推断，早期$\bar{R}$有所增加，而过饱和度Δc缓慢下降。Δc的微弱下降却足以中止新颗粒的成核，图中N_v的极大值位置可以说明这一点。

在最大值之后沉淀相数目密度因粗化过程开始而下降，此过程中较小颗粒被溶解从而促使较大颗粒长大（参见4.6节）。粗化过程中过饱和度Δc渐近地下降为零。

如前所述，在混溶隙内，固溶体α将失稳而分解为稳定的固溶相α′和沉淀相β

$$\alpha\rightarrow\alpha'+\beta$$

溶剂（A）富集的基体α′最终溶质浓度将由平衡溶解限$c_\alpha^e(T)$给定，而沉淀相的最终成分c_β由相图富B侧温度为T_A时的溶解度确定（图4-1）。很多情况下，基体与平衡沉淀相的界面能$\sigma_{\alpha\beta}(\mathrm{J/m^2})$很大，特别是当混溶隙很宽时更是如此（参见4.7.4.4节）。此时，α相分解将按两步来进行

$$\alpha\rightarrow\alpha''+\beta\rightarrow\alpha'+\beta$$

• p.220 •

沉淀过程第一步，先形成介稳沉淀相（过渡相β′），在很多情况下它与基体有大的共格应变而界面能$\sigma_{\alpha\beta}$较小。介稳相β′常常是金属间化合物，它的溶质浓度（$c'_\beta\equiv c'_\alpha$）较平衡沉淀相浓度（c_t）低。由于大共格应变，介稳（'共格'）固溶线（图4-1中的虚线）将向高溶质浓度方向迁移。相对于（非共格）平衡固溶线（图4-1），体系过饱和度降低，使

沉淀反应驱动力降低（参见4.2.4节）。常常只有在进一步时效时介稳态α''和β'相才会向平衡相α'和β转变。最后形成的平衡相β其晶体结构将不同于母相，使得两相间形成共格、半共格或完全非共格的α'/β相界（Gleiter，1983）。非共格界面的原子级结构类似于高能大角度晶界，因而具有大的界面能和小的弹性应变能。

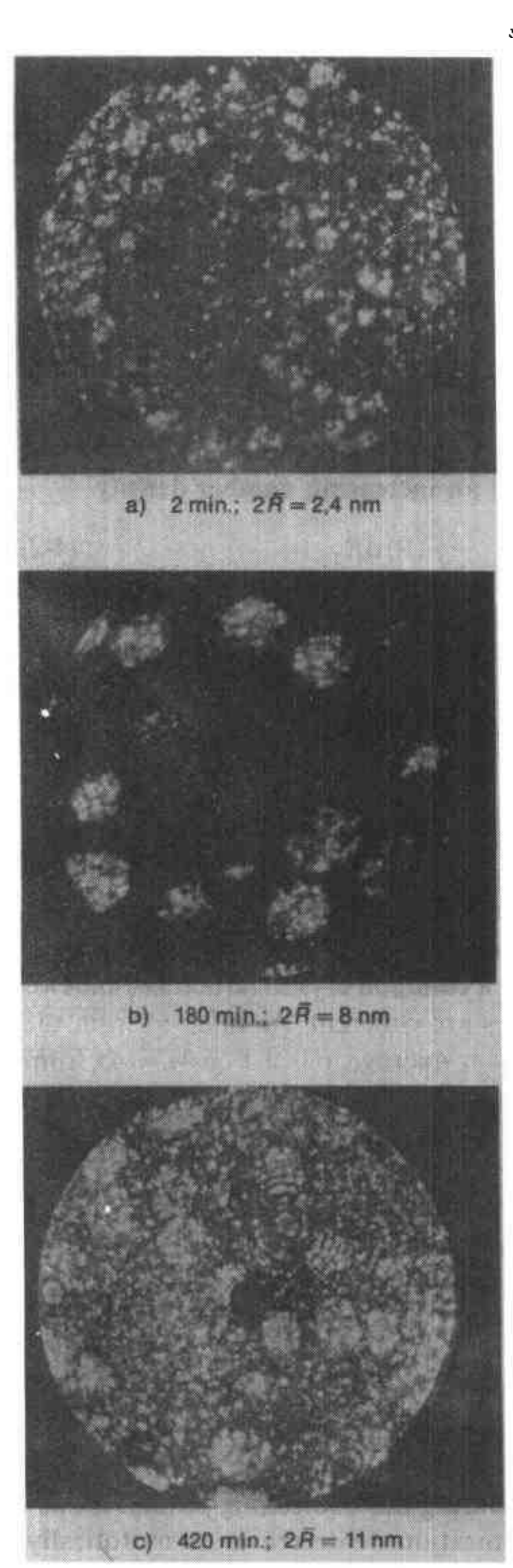


图4-2 Ni-36.8 at.% Cu-8at.%Al合金在580℃下时效给定时间后析出的γ'沉淀相的Ne场离子像（黑基体上的白像）（刘治国和Wagner，1984）

·p.221·

Ti含量在≈1 at.%和5at.%之间的Cu—Ti合金分解也呈现复杂的沉淀过程（Wagner等，1988）：

α-Cu—（1—5 at.%）Ti

↓

第一步，T≈350℃

↓

α''-Cu—Ti（面心立方固溶体）+β'-Cu_4Ti（介稳态的、共格的、体心四方结构，大的共格应变和小的界面能，$\sigma_{\alpha\beta}=0.067\mathrm{J/m^2}$）

↓

第二步，扩展时效，$T>350$℃

↓

α'-Cu—Ti（面心立方固溶体）+β-Cu_3Ti（稳定的、非共格的六角结构，小的应变和大的界面能，$\sigma_{\alpha\beta}>0.6\mathrm{J/m^2}$）

4.2.2 热力学处理 介稳定性和不稳定性

考虑一二元合金，它由N_A个溶剂原子A和N_B个溶质原子B组成，这里$N_A+N_B=N$，或者用原子分数表示为$c_A=N_A/N$和$c_B=N_B/N$，这里$c_A+c_B=1$。（原子A和B的浓度可表示为c_An_v和c_Bn_v，这里n_v是单位体积原子数。）因为只有一个独立变量存在，合金成分可以用$c\equiv c_B$表示（$0\leq c\leq1$）。

过饱和单相合金分解通常在恒温恒压下进行，因此在吉布斯自由能有可能减小时将被激发。吉布斯自由能应为

$$G=H-TS \tag{4-4}$$

其焓为

$$H=U+pV \tag{4-5}$$

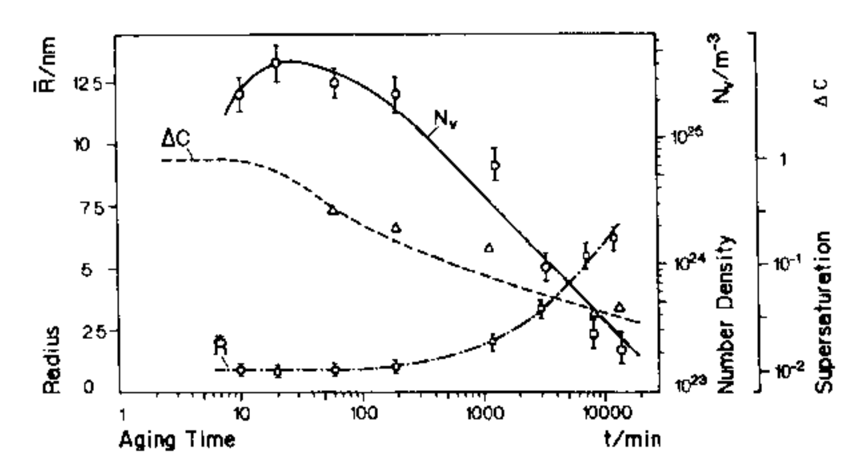


图 4-3 Ni-36 at. % Cu-9 at% Al 合金在 500℃时效处理时 γ'沉淀相的平均半径 $\bar{R}$，数目密度 N_v 及过饱和度 Δc 随时间演化（刘治国和 Wagner，1984）

当 G 达到最小值时系统达到热力学平衡态，即

$$\delta G_{T,p}=dU+pdV-TdS=0 \tag{4-6}$$

对于固态相分离过程，式（4-6）中的 pdV 项相对其它项可以忽略。因此，G 可以用 Helmholtz 自由能来近似代替

• p. 222 •

$$F=U-TS \tag{4-7}$$

以下章节将用 F 来作为相关热力学函数。当 F 或相应的自由能密度（单位体积或摩尔自由能）达到最小时体系达到平衡态。只有当单相分离过程降低体系自由能时相分离才会发生，即通常所说的 $\Delta F<0$。

对于一个给定温度、体积和溶质浓度的异质二元合金，两相 α 和 β 的平衡只有在两相中组元 A 和 B 的浓度满足如下关系时才能达到：

$$\left(\frac{\partial F^{\alpha}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}=\left(\frac{\partial F^{\beta}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \tag{4-8}$$

换言之，这是要求在平衡时组元 i（A 或 B）在两相中的化学势 $\mu_i^{\alpha}=\frac{\partial F^{\alpha}}{\partial n_i}$ 与 $\mu_i^{\beta}=\frac{\partial F^{\beta}}{\partial n_i}$ 相等，两相的自由能曲线具有公切线。图 4-4 说明了这一关系，这里成分为 c_0 的过饱和固溶体分解为成分分别为 c_α^e 和 c_β^e 的贫 B 相 α' 和富 B 相 β'。c_α^e 和 c_β^e 由 α 和 β 相自由能曲线的公切线决定，$c_\alpha^e-c_\beta^e$ 因而表示了给定温度下混溶隙的宽度。

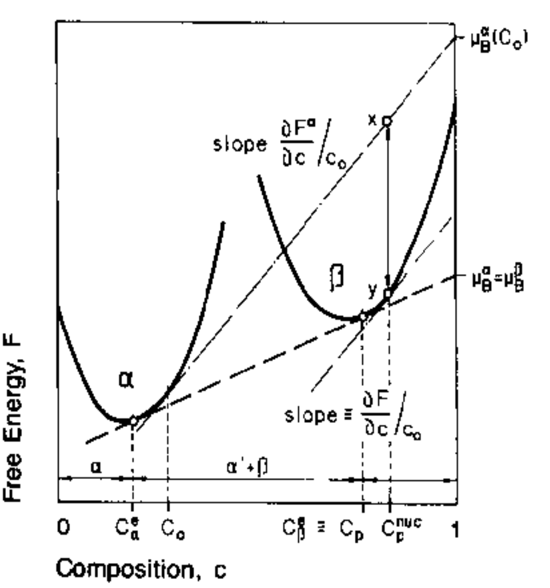


图 4-4 一具有混溶隙的二元合金的自由能与成分的关系。图中表示了合金分离引起的自由能变化和驱动力大小

图 4-5（a）示意地画出一二元合金的相图，它在较低温度 $T=T_1$ 时具有一两相区，对应的自由能成分关系曲线 F（c）如图 4-5（b）所示。在单相 α 区内，由于混合熵增加 F

将首先随溶质浓度增加而减小（式 4-7）。在热力学平衡两相区内，F 随 c 线性变化（满足平衡条件 $\mu_1^\alpha=\mu_1^\beta$ 的粗直线）。

平均场理论（参见 4.5.1 节和 4.5.2 节）处理的是淬火到混溶隙内固溶体的分离动力学问题，它基于一个仍然值得商榷的假设。这一假设是，两相区内经淬火保留下来的单相态仍可以由一所谓的“约束”自由能 $F'(c)>F(c)$ 来描述，如图 4-5b 中的粗虚线所示。基于这一概念，混溶隙区可以被划分为介稳态区和非稳态区。在介稳态区内 $F'(c)>F(c)$，$\partial^2F'/\partial c^2>0$，而在非稳态区内，$F'(c)>F(c)$，$\partial^2F'/\partial c^2<0$。由拐点 $(\partial^2F'/\partial c^2)_T\equiv 0$ 定义了唯一的失稳分解曲线，它将介稳态区和非稳态区区分开来［图 4-5（a）］。这种介稳定性和非稳定性区分的实质将在下一节讨论。

• p. 223 •

4.2.3 分解机制：成核生长与失稳分解

实验工作者乐于依固溶体淬火方式来划分两类不同的分解反应。方式 i）是固溶体浅淬入混溶隙中的介稳态区［如图 4-5（a）中从点 0 到 1］，方式 ii）是固溶体淬入混溶隙中的深过冷非稳态区（如图中点 0 到 2）。

对方式 i），固溶体通过形成能量上稳定的溶质富集集团（“核心”）而分离。由图 4-5b 可知，只有足够大的成分涨落（$c-c_0$）才会降低系统的自由能（$\Delta F<0$），从而形成稳定的核心。对于成分为 c_0 的初始固溶体，根据正切构造方法，ΔF 在核心成分为 c_p^{nuc} 而不是 $c_p=c_\beta^e$ 处下降幅度最大（当然这依赖于 c_0），c_β^e 是 β 第二相的终极成分，它与成分为 c_α^e 的 α 相平衡共存。通过局域‘异质’热成分涨落形成一稳定的核心（图 4-6a）需要克服一成核势垒（典型值大于 $5kT$），这一过程对应于成核孕育期。由此，我们给出了在点 1 处均匀固溶体处于介稳定态的定义，相应的转变即为成核长大反应。

在 4.5.1 节中将会给予归纳，介稳态固溶体通过成核生长过程消亡常常可根据集团动力学模型来描述。集团动力学处理本质上源于溶质集团形成动力学的 Becker-Döring 理论（Becker 和 Döring，1935）。这一理论假设非平衡系统由分布于基体中的相互独立的溶质富集集团组成。这些集团尺寸分布的演化和介稳态合金的消亡过程假定通过每一集团中单一溶质原子的凝结或蒸发而完成。

图 4-5 （a）组元为 A 和 B 的二元模型合金相图。图中两相区被平均场失稳分解曲线划分为介稳态区（斜划线区）和非稳态区（交叉斜划线区）。（b）温度 T_1 下自由能-成分曲线的示意图。两相区内的粗虚线是非稳态固溶体的“约束”自由能 $F'(c)$

• p. 224 •

对方式 ii)，初始成分为 $c_0>c_0^s$ 的非平衡固溶体（图 4-5b）对于非局域的、沿空间扩展的小振幅热成分涨落是不稳定的。因此，非稳定固溶体的相分离，即所谓的失稳分解，是通过共格（'均质的'）成分涨落自发形成和随后的生长而进行的（图 4-6b）。

非稳定合金达到平衡态的动力学行为在理论上通常利用失稳理论来处理（参见 4.5.4 节），这些理论中最著名的线性理论是 Cahn 理论（Cahn，1966），而最完善的非线性理论是 Langer，Bar-On 和 Miller（1975）的理论。正如在 4.2.2 节中所讨论的，失稳理论所基于的假设是在分解反应的每一阶段都能够对成分不断涨落的非平衡固溶体自由能进行定义。而在集团动力学模型中，相分离驱动力也由不断下降的自由能提供。因此，如果我们通过合适的方式给出'约束'自由能 F'（c），原则上就能够求出相变过程任何时刻具有最小自由能的成分包。

图 4-6 固溶体分离过程中溶质的空间分布 c（$r=(x, y, z)$）在（a）成核生长模式和（b）连续失稳分解模式中随时间从最初的 t_1 到最终的 t_2 的变化。各成分的表示符同图 4-5；c_0^{ms} 和 c_0^{us} 分别为淬入到介稳态区和非稳态区时固溶体的平均成分；R^* 是核心的临界半径而 λ 为成分扰动的波长。箭头表示溶质流的方向。在后续反应过程中（例如 t_3 之后）相变产物是相似的、与分解早期相比没有特别的差异

在平均场理论框架下（Cahn，1966；Cook，1970；Skripov 和 Skripov，1979）存在唯一的失稳曲线。这一结果导致了仍然为冶金学界所公认的观点，即在介稳态区和非稳态区边界的相分离机制，特别是分解动力学，存在不连续性。过去许多实验工作的目标就是要确定失稳曲线和寻求介稳态和非稳态在动力学上的差别（参见 4.5.5 节）。

• p. 225 •

实际上，发展只针对介稳定的成核生长区域（方式 i）或不稳定的失稳区域（方式 ii）的动力学概念是不必要的。集团动力学模型和失稳理论可以看作是对相分离过程的两种不同描述，其动力学过程都是化学势梯度驱动的溶剂和溶质原子扩散同一机制所控制的（Martin，1978）。

这一观点得到最近一系列研究工作的重视。这些研究试图发展包容失稳分解和成核长大的"统一理论"。Langer 等（1975）尝试过从非线性失稳模型出发建立这一理论（参见 4.5.4 节），而 Binder 和他的合作者（Binder 等，1978；Mirold 等，1977）则从集团动力学模型出发将失稳分解当作广义的成核过程（参见 4.5.3 节）。这些理论都引入了一些其正确性难以考证的假设。但是，所有失稳分解或集团动力学处理的可信性却可以通过对二元"模型"合金分离动力学进行 Monte Carlo 模拟来验证。所采用的系统是介稳态或非稳态的固溶合金（参见 4.5.6 节），利用 Ising 模型来描述其状态（Kalos 等，1978；Pen-

rose 等，1978）。

虽然"统一理论"和 Monte Carlo 模拟只能定性给出二元合金相分离早期的一些信息，但是这些工作已经揭示出：通过保持温度（T_A）不变而增加合金浓度（c_0）或保持浓度不变降低反应温度使系统跨过平均场理论的失稳曲线时，预期的分解动力学不连续性并没有出现。另一方面，平均场理论严格地说只适用于具有无限长程交互作用的系统（Gunton，1984），因此在一般意义上它并不能应用到金属合金中（高聚物混合体系或许接近平均场限；Binder，1983，1984；Izumitani 和 Hashimoto，1985；参见 4.5.4 节）。冶金学家曾设计了大量实验，试图通过观测合金在平均场失稳限附近动力学行为的显著变化来确定唯一的失稳曲线。有鉴于此，在考察这些实验时必须有所保留。

原则上，上面提到的理论，特别是 Monte Carlo 模拟主要论及两相组织在早期的动力学演化问题。它们并不能说明在沉淀相体积分数接近平衡值之后沉淀相或集团的尺寸分布随时间的进一步演化。而另一方面，在最初的集团化阶段之后沉淀显微组织的演化成为许多实验研究工作的目标，并且这种演化在冶金学上具有重要的实际意义。为解决这一问题，提出了数值理论（Langer 和 Schwartz，1980；Kampmann 和 Wagner，1984），将成核、长大和粗化当作伴随过程处理，从而使得有可能计算整个沉淀过程中两相显微组织的动力学演化。

• p. 226 •

正如 4.2.1 节中已指出的，一过饱和固溶体的分解路径可以是相当复杂的，有时在达到平衡两相显微组织之前会出现一个或多个非平衡中间相。上述提到的所谓"早期理论"无法说明这些复杂性，尽管它们与实际应用密切相关。而数值计算却可以做到这一点。尽管仍有缺点，但数值处理可以对非常接近于实际情况的沉淀反应进行切实可行的描述。

最近发表的综合评述性文章和专著从更广泛的角度论述了一级相变动力学问题（Gunton 和 Droz，1984；Gunton 等，1983；Binder，1987；Gunton，1984；Penrose 和 Lebowitz，1979）。固体（包括晶态和非晶态合金，高聚混合物，氧化物和氧化物玻璃）通过均质成核长大或失稳分解过程实现相分离只是这些问题中的一个（Gunton 和 Droz，1984）。除了上面提到的数值处理方法之外，金属合金中均质相分离动力学的大多数理论新进展都已经包罗于 Martin（1978）和 de Fontaine（1984）的综述性文章之中。对材料科学扩散相变各个领域的一般评述，包括异质成核和胞区沉淀过程等等，都可以在 Doherty（1983）的文章中找到，作为这一领域入门性介绍，Christian（1975）的专著也都有相关论述，在此不再赘述。

4.2.4 相分离的热力学驱动力

即使在单相平衡态，高温下溶剂和溶质原子足够高的迁移率使得合金中也会出现可逆成分涨落。当固溶体被淬入混溶隙中，两相混合组织变得更稳定，因此有些涨落因其能促使自由能下降而获得不可逆增强。从最初态向最终态转变获得的自由能下降就是驱动力 ΔF。正如我们将要在 4.5.1 节中讨论的，一旦已知 ΔF 我们就可以应用集团动力学理论来计算稳定的成分涨落（第二相"核心"）形成速率和尺寸分布。但是，应该已经强调过，对大多数合金而言精确地计算 ΔF 相当困难。这已成为定量比较理论预测和实验结

果的主要障碍之一。

沉淀过程的驱动力有两个不同部分组成：

i）伴随单位体积沉淀相β形成的化学自由能下降，$\Delta F_{ch}<0$，ii）伴随点阵参数随成分涨落而变化所产生的共格应变，为此出现扭曲自由能增加，$\Delta F_{el}>0$。

i）化学自由能部分，ΔF_{ch}。参照图4-4并根据正切规则，成分为c_0的固溶体中沉淀出平衡β相所得的化学驱动力数值为$\overline{xy}$。假设沉淀相β的成分已是$c_\beta^e=c_p$而不是c_p^{nuc}，（这一假设只在过饱和度不是很高时才合理（Cahn和Hilliard，1959））析出摩尔体积为V_β的单位体积β相所获得的ΔF_{ch}为（Aaronson等，1970）

$$\Delta F_{ch}=-\frac{R_g T}{V_\beta}\cdot\left[c_\beta^e \ln\frac{a_B(c_0)}{a_B(c_\alpha^e)}+(1-c_\beta^e)c_\beta^e \ln\frac{a_A(c_0)}{a_A(c_\alpha^e)}\right] \tag{4-9}$$

• p. 227 •

式中a_i（c）为给定成分的母相α中溶剂组元（i=A）或溶质组元（i=B）的活度。

对大多数合金系统都缺乏从式（4-9）计算ΔF_{ch}的活度数据。原理上这些数据可以由经CALPHAD方法获得的热力学函数来计算。最初，这一方法由Kaufman和他的同事（Kaufman和Bernstein，1970）提出来以计算相图，他们从几个精确测定的热力学数据出发，寻找合适的热力学函数表达式使之与这些数据符合。为简化数学处理，常常使用规则溶液模型来描述一特定合金系统的稳态固溶体，金属间化合物的相区则用线化合物来近似。由此获得的热力学函数将用来重新构造相图（或部分相图）。重构相图与实验确定相图间的自洽性（或者说测得的热力学数据和导出的热力学数据间的符合程度）可说明热力学函数的准确性。例如，若已知稳态固溶体的$F(c,T)$，则可以容易地外推到近邻的两相区从而求得过饱和固溶体的$F'(c)$（参见图4-5）或相关的化学势或活度。当然，从物理上讲，只有假设非平衡固溶体的自由能在混溶隙内可以适当定义的前提下才是有意义的［在推导式（4-9）时事实上已这样作了］。

许多工业上重要的二元合金和有些三元合金的热力学函数已经由CALPHAD方法导出并收集在CALPHAD丛书之中（Kaufman，1977）。

不过，到目前为止，由于活度数据的缺乏，式（4-9）中的活度常常用浓度来代替，即

$$\Delta F_{ch}=-\frac{R_g T}{V_\beta}\cdot\left[c_\beta^e \ln\frac{c_0}{c_\alpha^e}+(1-c_\beta^e)c_\beta^e \ln\left(\frac{1-c_0}{1-c_\alpha^e}\right)\right] \tag{4-10}$$

如β相几乎为纯B时有$c_\beta^e\approx1$，因此化学驱动力可以近似表示为

$$\Delta F_{ch}\approx-\frac{R_g T}{V_\beta}\cdot\ln\frac{c_0}{c_\alpha^e} \tag{4-11}$$

不过，许多合金并不满足$c_\beta^e\approx1$这一条件，却已被用来计算ΔF_{ch}。Aaronson（1970）等讨论过，这样作计算误差可以相当大。而如果成核相为溶剂富集的金属间化合物（如Ni_3Al或Cu_4Ti）的话，ΔF_{ch}的计算将特别困难，因为时至今日既不知道也无法由CALPHAD方法来求得相应的活度，这使得式（4-10）和（4-11）不再有效。

ii）弹性应变能ΔF_{el}削弱驱动力。当溶剂和溶质原子具有不同的原子半径时，成分涨落总是伴随弹性应变自由能产生。根据Cahn（1962）的考虑，包含同质涨落的系统其自由能将增加

$$\Delta F_{el}=\eta^2\Delta c^2 Y \tag{4-12}$$

式中，$\eta=(1/a_0)(\partial a/\partial c)$ 表示点阵参数随成分的变化（成分为 c_0 的均质固溶体点阵参数为 a_0），Δc 为成分涨落振幅，Y 为有效弹性常数并依赖于成分调制的晶体学取向。如弹性各向异性 $A\equiv 2c_{44}+c_{12}-c_{11}$ 为零，Y 将变为 $E/(1-\nu)$，这里 E 和 ν 分别为杨氏模量和泊松比；否则成分涨落将沿弹性软化方向发展已获得最小的自由能 ΔF_{el}，对于立方晶体和 $A>0$，⟨100⟩ 方向为弹性软化方向。

在异质扰动范围内，成核势垒主要由基体/核心界面能决定（参见 4.5.1 节）。因为共格界面的界面能较非共格界面为低，成核长大早期沉淀相通常是共格或至少是半共格的。点阵参数 a_β 常常与母相 a_α 稍有不同。（无应变）基体和（无应变）沉淀相的点阵失配

$$\delta=2\frac{a_\alpha-a_\beta}{a_\alpha+a_\beta} \tag{4-13}$$

在 δ 和沉淀相尺寸很小时可以由弹性应变包容。在成核长大早期事实也常常如此。

共格第二相 ΔF_{el} 的计算相当复杂。一般方法是在各向同性弹性理论框架内考虑轴比可变的椭球状沉淀相(Eshelby，1957)，最近的工作已扩展到各向异性的情形(Lee 和 Johnson，1982)。这些处理原理上都是将应变能与新相的形状联系起来。只有在应变为纯膨胀应变及 α 和 β 两相弹性常量相近时 ΔF_{el} 才与形状无关。此时其表达式为（Eshelby，1957）

$$\Delta F_{el}=2\gamma\left(\frac{1+\gamma}{1-\gamma}\right)\delta^2 \tag{4-14}$$

式中，γ 为剪切模量。

图 4-7 示意性给出的是，为满足两相晶格匹配，相对于非共格平衡 β 相而言，弹性能使得共格 β′ 相的自由能上升。驱动力 $\Delta F^{inc}\equiv\overline{xy}$ 降为 $\Delta F^{coh}\equiv\overline{uv}$，α 相的溶解限从 c_α^e 增加到

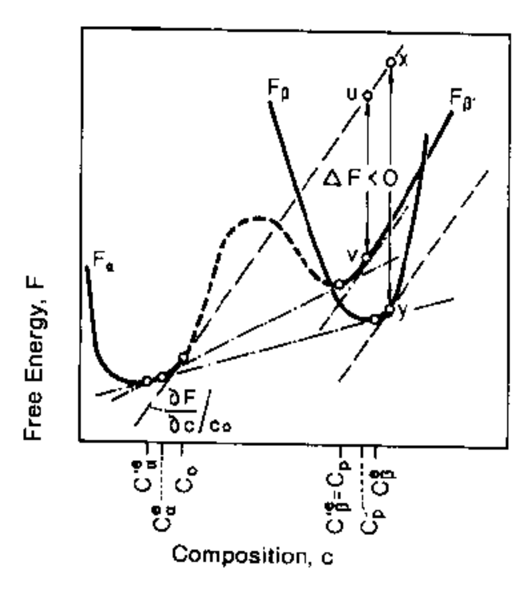


图 4-7 共格介稳沉淀相和非共格平衡沉淀相（F'_β 和 F_β）的自由能曲线和相应的驱动力

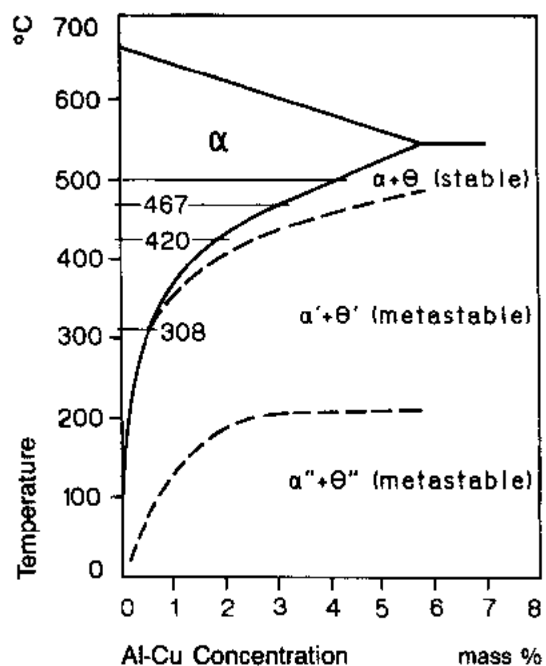


图 4-8 介稳态的 θ″相和 θ′相（虚线）及 θ 相存在时铜在铝中的溶解度与温度的关系（Hornbogrn，1967）

c'^{e}_{α}。

所以，如果我们参考由此出现的共格系统相图（如图 4-1），共格相分离的驱动力 ΔF 已经明确包含弹性能的贡献，它由式（4－11）计算时其中的非共格相成分 c^{e}_{α} 必须由共格相成分 c'^{e}_{α} 代替

$$\Delta F = -\frac{R_g T}{V'_\beta} \ln \frac{c_0}{c'^{\mathrm{e}}_{\alpha}} \tag{4-15}$$

• p. 229 •

举一个例子，500℃下过饱和 Cu-1.15at.% Fe 合金（c_0＝1.15at.%，c^{e}_{α}≈0.05at.%；Kampmann 和 Wagner，1986）析出的介稳态富铁面心立方沉淀相（c^{e}_{β}≈99.9at.%）晶格失配为 $\delta \approx -8\times10^{-3}$，由式（4-12）求得 ΔF_{el}≈0.13kJ/mol，与系统相当大的化学驱动力（≈20kJ/mol）相比可以忽略。不过，ΔF_{ch}随温度提高或过饱和度减小而下降得很快，ΔF_{el}则不然，所以共格成核通常发生在大过冷或高过饱和度时，而非共格成核却在低过冷或过饱和度较小时出现。Cu—Ti 合金（参见 4.2.1 节）和 Al—Cu 合金中观测到的情况正是如此（Hornbogen，1967）。

在 4.5.1.1 节中将要讨论到，新相成核势垒 ΔF^* 和成核速率不仅是相变驱动力的函数，而且对核心/基体界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$也十分敏感。因此，新相成核并不一定是自由能最低的平衡相，而应是 ΔF^* 最低的相，比如 $\sigma_{\alpha\beta}$较低的共格介稳相。这一观点解释了为什么在几种合金分解过程中可能形成一系列介稳相，其中最著名的例子可能当属 Al—Cu 合金（c_c≤2.5at.%Cu）。这一系统中稳定相（θ-$CuAl_2$）是非共格的，其界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$很高（≥1J/m²）（Hornbogen，1967），它将抑制均匀成核，θ 相只能在很低的过冷度下优先于晶界处形成（见图 4-8）。在大过冷度下，一系列晶体结构不同的介稳态富铜沉淀相按顺序形成：GP Ⅰ区→GP Ⅱ区（θ''）→θ'（参见图 4-8）。Ⅰ型（GP Ⅰ）和Ⅱ型（GP Ⅱ或（θ''）Guinier-Preston 区共格且经均匀成核，而 θ' 则是半共格的且优先在位错处成核。

4.3 分解动力学研究的实验技术

4.3.1 微观分析工具

一般而言，一分解反应过程，包括早期（成分出现扰动，第二相核心形成，参见 4.2.1 节）和粗化阶段，靠单一微观分析手段来跟踪研究是不可能的。分解反应进程通常靠观测相变不同阶段形成的显微组织来构筑。因此，必须分析第二相形成早期的成分扰动尺度和幅度以及在相变不同阶段单一沉淀相形貌、数目、尺寸和化学成分。为此目的，通常要求使用的微观分析工具可以分辨尺度极小（典型情况下为几纳米）的溶质集团并同时能够分析其化学成分。

• p. 230 •

原理上满足这些要求的手段可以分为两类：直接成像技术和散射技术。

详细叙述任意一种技术都超出本章的范围。我们只是就灵敏度和分辨率这两个指标对几种微观分析技术的优缺点作简要的归纳总结。

4.3.1.1 直接成像技术

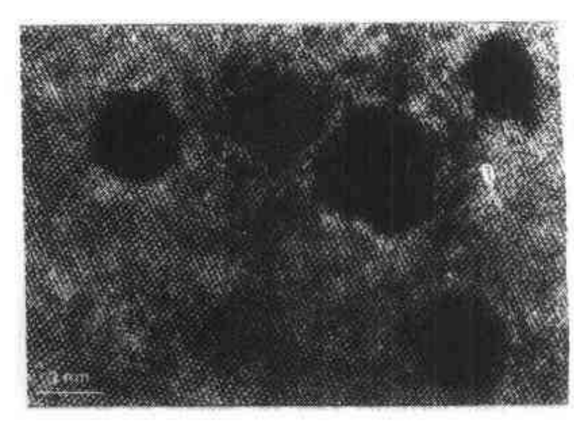


图 4-9 Al-1at.%Ag 合金在 413K 时效 92 小时后 HREM 晶格条纹像和富银沉淀相(黑区)。为显示铝基体相使用了很大的散焦参数(280nm)，致使在颗粒周围出现了白的 Fresnel 条纹[承 F. Ernst 准予复制(Ernst 和 Haasen, 1988)]

只要沉淀相和基体的衬度足够高，场离子显微术 (FIM) (Wagner, 1982) 和常规透射电子显微术 (CTEM) (Hobbs 等, 1986) 及高分辨电子显微术 (HREM) (Smith, 1983) 都可以直接观测到第二相颗粒。

就常规透射电子显微术而言，直径小于≈5nm 的颗粒明场和暗场像衬度太弱或过于模糊而难于精确确定相关沉淀相的结构参数。因此它只适合于研究后期过程而难以观测早期事件。相反，高分辨电子显微术却可以直接观测到直径小于 1nm 的溶质集团，最近对 Ni-12at.%Al 合金中 Ni_3Al 沉淀相的观测 (Si-Qun Xiao, 1989) 和 Al-1at.%Ag 合金中富银第二相的观测 (Ernst 和 Haasen, 1988; Ernst, 1987) 证实了这一点。如图 4-9 所示，后一种合金第二相颗粒形状并非理想球形而有些不规则，虽然这种不规则与颗粒尺度相比仍是很小。用球形半径 R 来描述其形状仍足够精确。

在根据 HREM 像来直接测量颗粒尺寸之前，必须通过计算机模拟成像技术来确立沉淀相衬度区(图 4-9 中黑色区域)与颗粒实际尺寸的一一对应关系。这一关系对图 4-9 所示的 HREM 成像条件是满足的。图 4-10 给出了 Al-1at.%Ag 合金在 413K 时效时从 HREM 照片中确定的第二相尺寸分布。

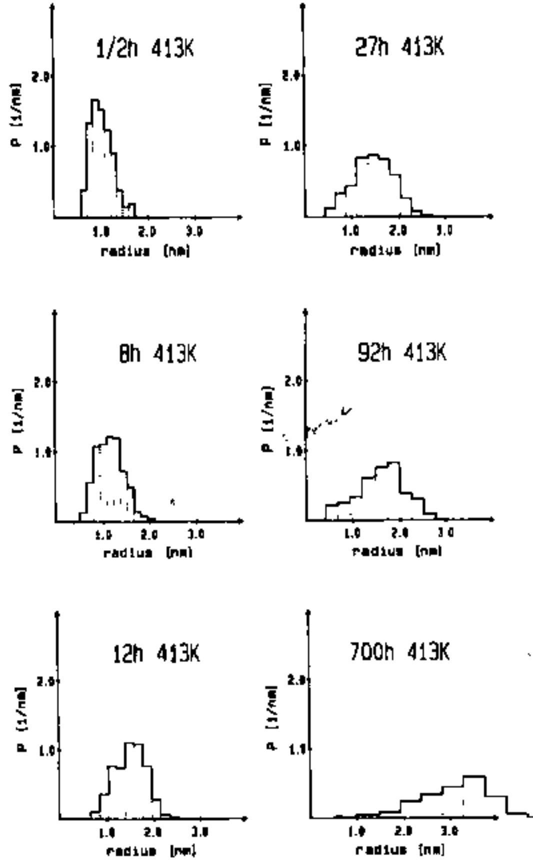


图 4-10 Al-1at.%Ag 合金在 413K 时效时第二相颗粒尺寸随时间的演化 (按 Ernst 和 Haasen, 1988)

HREM 晶格成像技术也被用来确定不同相分离合金近邻晶面间距 (Sinclair 和 Thomas, 1974; Gronsky 等, 1975)。所观测到的衬度变化是由于成分调制导致晶格参数调整所引起的，正如失稳分解的情况一样(如图 4-6b 中 t_1 和 t_2 时的情况)。随后的模型计算却表明高分辨像中观测到的晶格条纹空间调制与样品中晶面间距的空间调制可以显著不同 (Cockayne 和 Gronsky, 1981)。实际上，希望从 HREM 像所示的晶格条纹间距调制得出成分调制的可靠信息是徒劳的。

• p. 231 •

所观测到的颗粒其成分原则上可以应用分析电子显微术（AEM）来获取，通常情况下是利用能量色散X射线分析(EDX)，有些情况下利用电子损失能谱(EELS)(Williams，1984)。为电子束/样品交互作用引入的电子束扩展所限，常规EDX分析的空间分辨率≥10nm。这一分辨率相当低，使得EDX微观分析只能用于研究合金相分离后期阶段。而更有意义的是分解早期阶段局域或扩展扰动导致的成分变化，这却是EDX微观分析技术所无能为力的。

EELS理论空间分辨率在6nm以下（Williams，1984）。实际上，这一分辨率难于达到，所以时至今日在早期分解过程成分扰动系统测量方面EELS尚无用武之地。

分析型场离子显微术（AFIM）（Wagner，1982）用于分析早期超细溶质集团有其独特优点，因为场离子显微镜的成像分辨率（参见图4-2）和用于微成分分析的积分飞行时间质谱仪（"原子探针"）的空间分辨率都很高，分别为<1nm和≈2nm。(虽然原子探针可以分辨所探测区域的单个原子，为满足分析结果具有高统计性，成分分析分辨率要求≥2nm。)正如图4-2和4-19c所示的，小颗粒形貌和它们在三维空间中的排列也能由场离子显微术确定，至少对衬度足够高的沉淀相是这样。

• p. 232 •

在原子探针场离子显微分析时所取样的体积是很小的(典型情况下为$\approx 10^{-22}m^3$)。为了取得沉淀相平均尺寸（$\bar{R}$）和数目密度（N_v）具有足够高统计性的数据，数目密度的值应在$\approx 10^{23}m^{-3}$之上。由于在沉淀反应早期阶段之后N_v随时间下降，在早期$\bar{R}$通常很小而N_v却足够高，分析型场离子显微术作为研究沉淀反应早期过程的微观分析工具具有长足潜力（Haasen和Wagner，1985）。

4.3.1.2　散射技术

过饱和合金和氧化物以及高聚物混体相分离结构随时间演化可以应用X射线(SAXS)、中子（SANS）和光的小角散射来测量。当然，光散射只针对透明样品，其中的第二相尺寸必须在≈μm数量级。这一技术已在研究例如高聚物PVME和PS的混合物（Snyder，1983a，1983b，1985）和几种玻璃组成的氧化物体系（Goldstein，1965；Rindstone，1975）分解方面取得成功。

从原理上讲，SAXS（Glatter，1982）和SANS（Kostorz，1979）提供了分析相分离合金在早期和后期结构演化的可能性，因为早期成分扰动的尺度和振幅可能很小，而在后期$\bar{R}$和N_v的数值使得利用TEM和FIM进行定量分析又变得十分困难。而且，对劳厄散射的分析还可以确定基体中溶质原子的残余过饱和度。

冶金学家面临的问题是如何从如图4-11所示的小角散射曲线中定量获取所有的结构演化数据。这常常不那么容易，特别是对高浓度合金（即工业上重要的两相合金）。散射曲线显示出一极大值［图4-11中位于κ_m处，高度为S_m（κ_m）］，它是由于散射波在颗粒间干涉的结果（Kostorz，1979）。一般而言，颗粒间的干涉函数是未知的，妨碍了直接进行定量分析。而且要进行这样的分析还要知道涨落的成分和形貌。对许多合金而言只能从AFIM和AEM才能得到这些信息。这些复杂因素要求必须联合使用上述提到的微分析工具，合金分解实验研究由此变得非常困难和耗时。

小角散射强度正比于结构函数 $S(\kappa,t)$，这里 κ 为散射波矢 $\kappa\equiv|\boldsymbol{\kappa}|=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$，$\lambda$ 为 X 射线或中子的波长，θ 为散射角。对二元合金 $S(\kappa,t)$ 是时间为 t 时空间两点相关函数的傅里叶变换（Langer，1975）

$$G(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|,t)=\langle(c(\boldsymbol{r},t)-c_0)(c(\boldsymbol{r}_0,t)-c_0)\rangle \qquad (4\text{-}16)$$

式（4-16）右边表示的是平均成分为 c_0 的合金 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{r}_0$ 两点处成分涨落幅度乘积的非平衡平均。

$S(\kappa,t)$ 包含相分离系统的所有结构信息。论及相分离的许多理论和计算机模拟工作都给出 $S(\kappa,t)$ 的演化过程和 κ_m（它是溶质集团平均间距的量度）随时间移动及 $S_m(\kappa_m)$ 随时间增长的规律（Langer 等，1975；Marro 等，1975，1977；Binder 等，1978）。

不同时效时间后测得的 SAXS 和 SANS 曲线可以直接与不同的相分离动力学理论进行比较（参见 4.5.4，4.5.6 和 4.8.1 节）。

三元系统中情况要复杂得多。此时出现了三个线性无关的对相关函数及对应的偏结构函数（de Fontaine，1971，1973），它们的线性组合构成了所测得的小角散射强度。

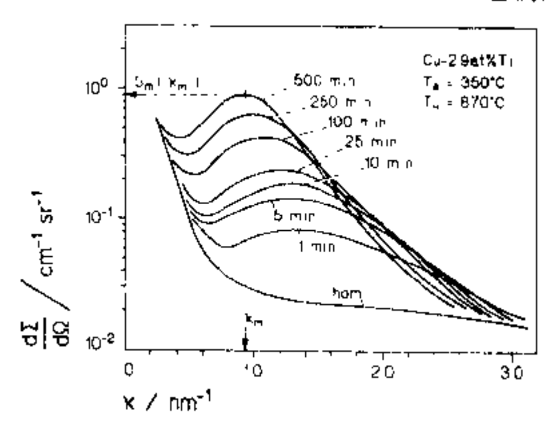


图 4-11　Cu-2.9at.%Ti 单晶在 350℃时效给定时间的 SANS 曲线。注意到均匀的淬火样品也出现了小角散射强度，表明相分离在淬火过程中已经开始

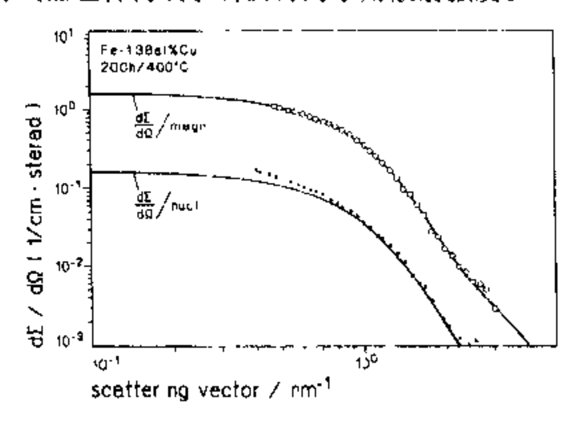


图 4-12　Fe-1.4at.%Cu 合金在 400℃下时效 200 小时后测得的核 SANS 和磁 SANS 曲线。由磁散射强度和核散射强度之比可以导出富铜集团的成分。实线为理论计算结果（Kampmann 和 Wagner，1986）

因此，对三元合金相分离动力学进行切实描述要求必须分别确定三个偏结构函数。只是到最近，才有人尝试利用“非常”小角 X 射线散射技术研究 Al—Zn—Ag（Hoyt 等，1987）、Cu—Ni—Fe（Lyon 和 Simon，1987，1988）和 Fe—Cr—Co（Simon 和 Lyon，1989）等三元系统的相分离。

与 X 射线不同，热中子的原子核散射长度并不单一地依赖于原子序数（Kosterz，1979）。据此，SANS 的应用更广泛，而且它研究过渡金属组成的二元体系相分离过程通常比 SAXS 更优越，因为过渡金属的原子序数都相近。相比之下，SAXS 只在 Al—Zn 系统相分离动力学研究中广泛使用，因为铝和锌对 X 射线的原子散射长度差别足够大（这差别事实上决定小角散射的衬度）(Rundman 和 Hilliard，1967；Hennion 等，1982；Forouhi 和 de Fontaine，1987)。

进一步说，如果两相不仅在成分而且在磁性上有差别，还可以记录到核 SANS 和磁 SANS 曲线（参见图 4-12）。由这两条独立测量的 SANS 曲线有时甚至能够决定散射中心的成分，例如 Fe—Cu 合金在铁磁 α－Fe 基体沉淀出顺磁富铜第二相颗粒，（Kampmann 和 Wagner，1986），或非晶 $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$ 相分离都是这一类例子。

• p. 234 •

小角中子散射实验相对简单的数据校正步骤可以测出表示为单位体积截面相干（原子核或磁性）散射的散射强度绝对值 $d\Sigma(\kappa,t)/\mathrm{d}\Omega$。它与结构函数 $S(\kappa,t)$ 的关系为（Hennion 等，1982）

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\kappa,t)=\frac{1}{\bar{\Omega}^2}(\bar{b}_{\mathrm{M}}-\bar{b}_{\mathrm{P}})^2S(\kappa,t) \tag{4-17}$$

式中，$\bar{b}_{\mathrm{M}}$ 和 $\bar{b}_{\mathrm{P}}$ 分别为基体和溶质富集集团的局域平均（原子核或磁性的）散射长度、$\bar{\Omega}$ 为平均原子体积。

4.3.2 实验问题

4.3.2.1 淬火速率对动力学的影响

为研究分解动力学，合金通常先在单相区 T_{H} 处（图 4-1）均匀化，然后淬入盐浴炉中并随后在 T_{A} 下等温时效。为能够获取过饱和固溶体分解早期信息，淬火速率和随之加热到 T_{A} 的速率都必须足够高以避免相分离在等温时效之前发生。在小过饱和度下实现这一点并不难。但是当过饱和度很大和/或界面能很小时避免这一点就很困难甚至不可能，因为此时成核势垒很小（参见 4.2.3 和 4.5.1 节），成核速率很大。

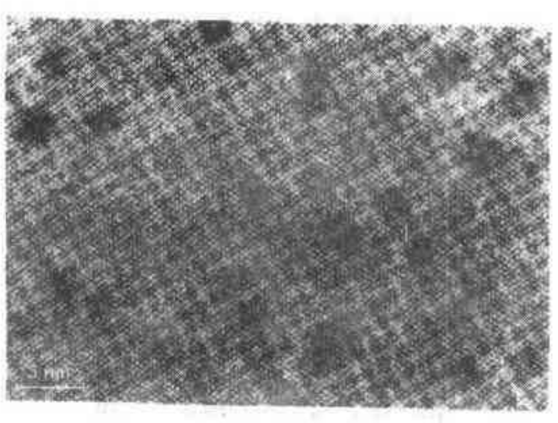


图 4-13　Al－1at.%Ag 合金在淬火过程中形成的 GP 区的高分辨照片。最小 GP 区的直径仅为 1nm（承蒙 P. Wilbrandt 准予复制）

Al－1at.%Ag 合金在 140℃时效相分离驱动力很小（≈0.5kJ/mol）。但是由于界面能也很小，仅≈0.01kJ/mol（Le Goues 等，1984d），成核势垒是如此之小以致于在系统一越过固溶线沉淀过程就已开始。因此，除非有极高的淬火速率，否则非平衡单相态就不可能保留，淬火显微组织中已经有大量很小的 GP 区（参见图 4-13）。

Cu－Ti 合金当 Ti 含量超过约≈2.5at.%时现有的淬火处理尚不足以完全抑制淬火过程中相分离的发生。从淬火保留下来的样品测得的 SANS 曲线即可看到这一点，如图 4-11 所示（参见 4.7.5 节）。

当 T_{A} 处分解动力学受淬火保留下来的剩余空位强烈影响时，就会出现新问题。这种影响强烈依赖于均匀化温度和淬火速率。

• p. 235 •

图 4-14 所示为预先在给定均匀化温度下固溶处理过的样品淬火后所测得的 SANS

曲线，每一样品在淬火后都在350℃下时效10min。可以看出当均匀化处理温度越高时，散射曲线的峰值位置越低而散射峰值越高，表明均匀化温度越高时早期相分离进行得越快。由此可见Cu—Ti合金中淬火保留的空位浓度与T_H有关并显著影响分解动力学。如淬火前合金先在高T_H下固溶处理，随后在稍高于固溶温度的某一均匀化温度下平衡化处理，这一效应或许可以减至最小。

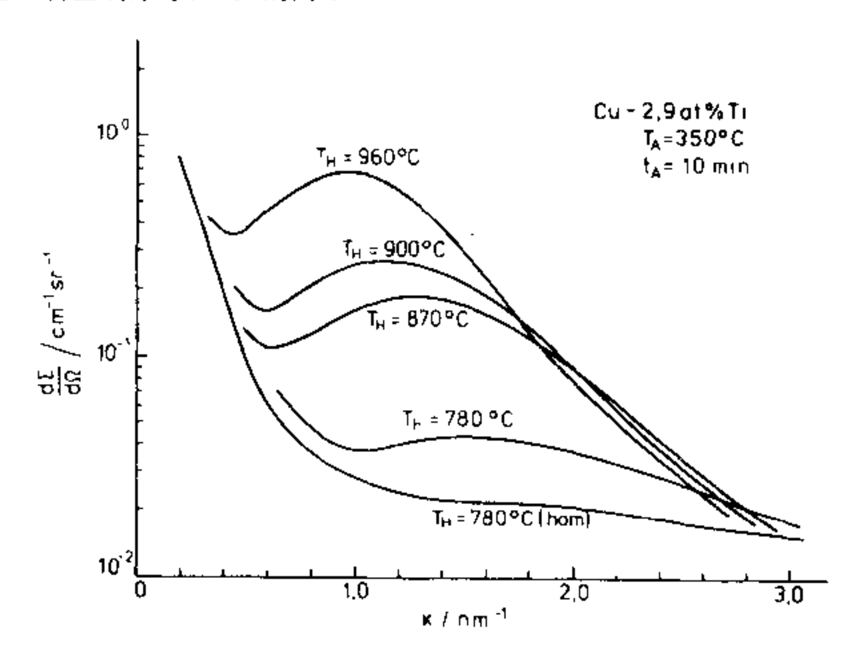


图4-14　Cu-2.9at.%Ti合金在给定的均匀化温度T_H下淬火处理，随之在350℃下时效10min后测得的SANS曲线（Eckerlebe，1986）

不同作者（Rundman等，1967；Gerold和Merz，1967）有关Al-22at.%Zn合金分解模式和动力学的研究结果不一致可以由淬火速率不同来解释，淬火速率的差异将不可避免地导致淬火样品中出现不同的溶质集团状态（Agarwal和Herman，1973；Bartel和Rundman，1975）。

上述问题给检验不同失稳分解理论的实验研究带来特别的困难。

4.3.2.2　分解模式的鉴别

· p. 236 ·

要将失稳分解（s.d.）与成核长大（n.g.）区分开来，必须利用某一微观分析技术证明已淬入混溶隙深处的合金中成分涨落是否随时间而增加（参见4.2.2节和图4-6），即使抛开上节中所叙述的困难，这一问题本身就已是棘手课题，因为迄今为此研究过的大多数高浓度合金其集团直径或调制波长都在现有成分分析工具的分辨率之外．例如分析型场离子显微术的分辨率≈2nm。图4-15所示的分析结果表明在Ni-36at.%Cu-9at.%Al合金（刘治国和Wagner，1984）和永磁合金Fe-29at.%Cr-24at.%Co（朱逢吾等，1986）中，一旦溶质集团达到分析型FIM技术所能达到的成分可分辨尺寸（分别为3nm和1.8nm）时，它们的成分已达到平衡值，随后将不再改变。（事实上，这两个三元合金可以近似看作是为二元合金，4.2.2节介绍的热力学计算仍然适用）从所观测到的特征可

以认为两种合金的相分离都遵从成核生长模式。但是，我们并不能排除这样的猜测，即这些溶质集团经失稳分解而形成，只是失稳分解反应在这些研究工作触及到的最早事件之前即结束。

• p. 237 •

图 4-16 所示为另一永磁合金 Fe-29at. %Cr-14at. %Co-21at. %Al-0.15at. %Zr 的互联沉淀显微组织，合金经时效处理以获得最佳磁学性质。为了描述分解过程中 Cr 成分在两相中的分布，进行了原子探针显微分析。在 $T=525℃$ 和 $T=600℃$ 时效时黑的沉淀 α_2 相测得的 Cr 浓度分别示于图 4-17a。600℃时效时 5min 之内 Cr 的浓度已经连续增加到它的平衡值，无可置疑地证明这是失稳分解机制。在较低时效温度 $T_A=525℃$ 下，由于在混溶隙中位置较低，扩散速率较慢，α_2 沉淀相中 Cr 的浓度增加较为缓慢，但最终达到较高的值。这一结果更清晰地显示出过程的失稳分解行为。观测到 Cr 浓度随时效温度降低而增加的原因是混溶隙在低温下展宽。由于 α_2 相中 Cr 浓度增加，Co 和 Fe 的浓度将相应降低，导致 α_2 相中 Co 和 Fe 的相应增加。原子探针分析表明在 α_1 和 α_2 相中 Fe/Co 比为 3∶1，这一比值对应于三元相图中的等比线，失稳分解沿此线进行。图 4-17b 绘出了合金在 525℃下时效不同时间时富铁相和富铬相的成分以及 Fe/Co 比为 3∶1 的等比线。

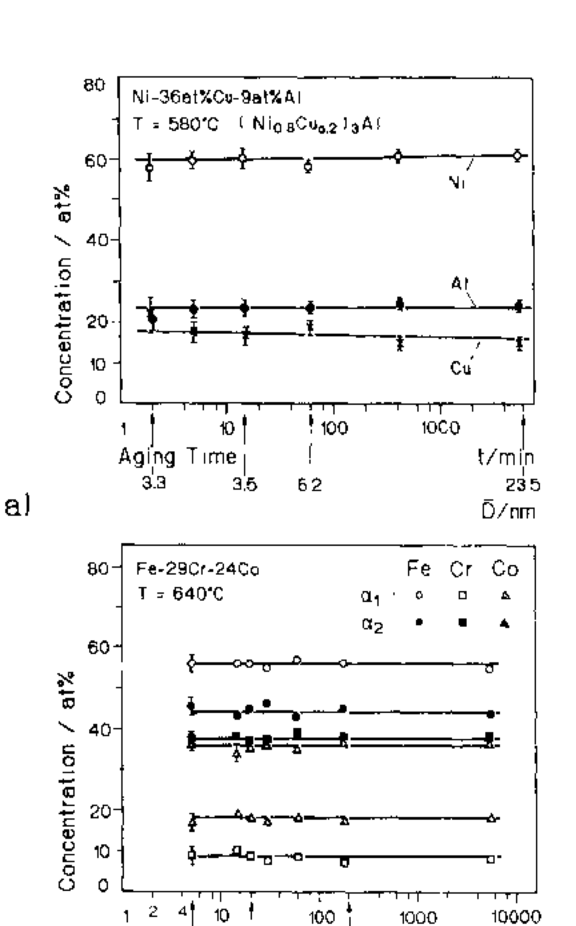


图 4-15 (a) Ni-36at. %Cu-9at. %Al 合金在 580℃时效时 γ′沉淀相的成分和直径 $\bar{D}$ 随时间的变化。相应的沉淀相显微组织示于图 4-2（刘治国和 Wagner，1984）。(b) Fe-29at. %Cr-24at. %Co 合金在 640℃时效时 α_1（基体）和 α_2（沉淀相）的成分和直径 $\bar{D}$ 随时间的变化（朱逢吾等，1986）

这一工作是极少数无可置疑地证明金属合金中分解反应属于失稳分解模式的研究工作之一。

研究工作常常用来判断某一合金为失稳分解合金的唯一判据是出现准周期调制的沉淀相，它将导致在 X 射线或电子衍射形态中出现卫星斑点（图 4-18）；或者其中的一沉淀相在结构上高度关联（例如，图 4-16）。然而，正如将在 4.4.1 节和 4.5.5 节中指出的，单纯由形貌不可能准确地区分失稳分解和成核长大机制（Cahn 和 Charles，1965）。

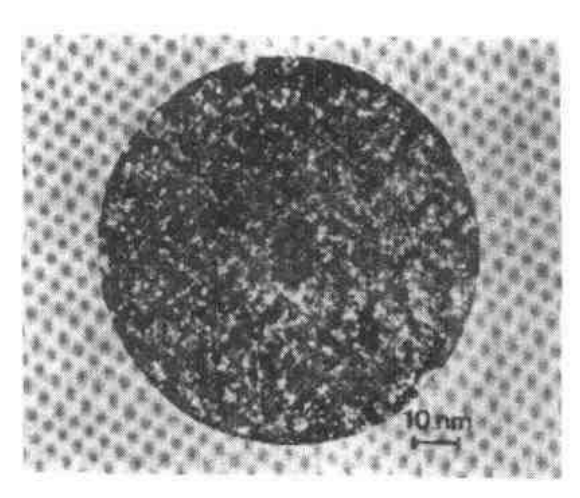


图 4-16　时效后具有最佳磁学性质的 Fe-29 Cr-14 Co-2 Al-0.15 Zr（at.%）合金的场离子像

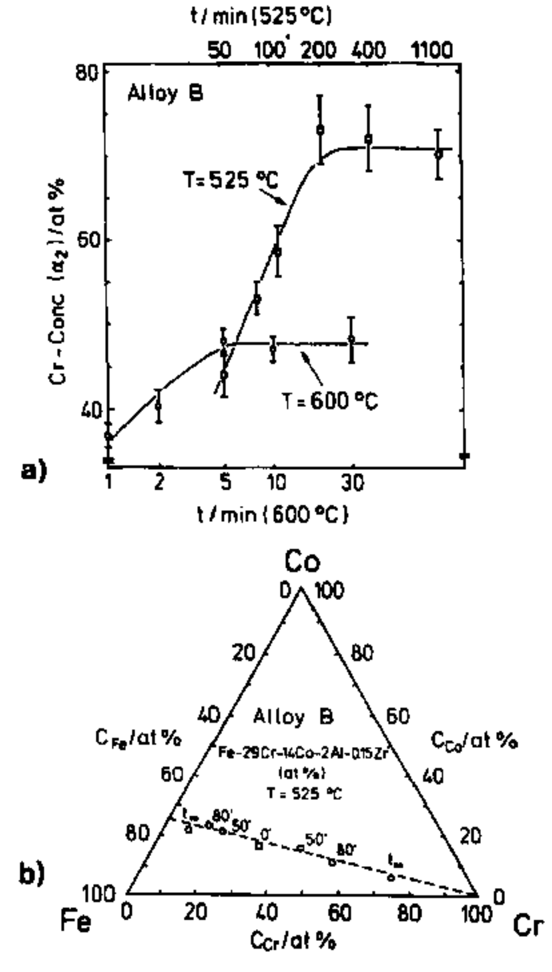
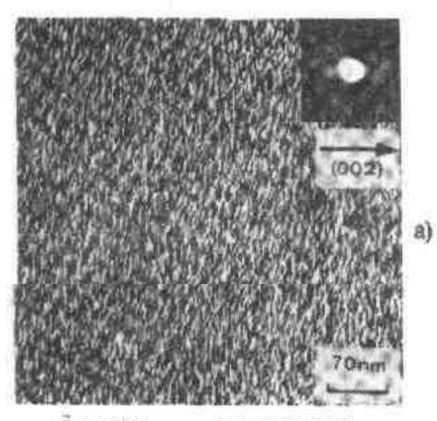
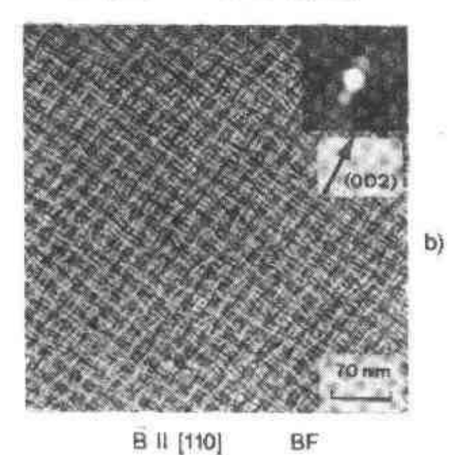


图 4-17　(a) 在 525℃和 600℃时效时富铬 α_2 相中 Cr 浓度随时间的变化。(b) 在 525℃时效时富铁 α_1 相和富铬 α_2 相的成分随时间 (min) 的变化。虚线表示 Fe/Co 比为 3/1 的等比成分线（朱逢吾等，1986）





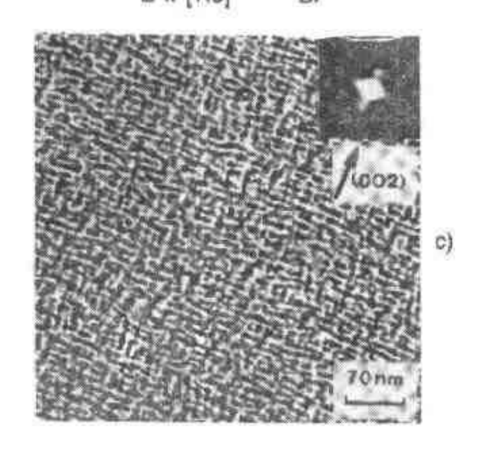


图 4-18　Cu-48at.%Ni-8at.%Fe 合金在 500℃下分别时效 (a) 8 小时、(b) 23 小时、(c) 65 小时后的 TEM 照片。每张插入照片均显示了在 (002) 主斑点两侧的卫星斑点。主衍射斑点和卫星斑点的距离与调制结构中成分调制波长或沉淀相间距成反比（承蒙 R.P.Wahi 准许复制；Wahi 和 Stajer，1984）

4.4 沉淀相形貌

4.4.1 实验结果

合金中总存在不同形状的单个沉淀相和不同形貌的沉淀相显微组织。这可以从第三组元分别为Al,Cr和Fe的三种Cu-Ni基合金显微组织看出,如图4-19所示,其中沉淀相体积分数相当高,分别是f_p(CuNiAl)≈0.20,f_p(CuNiCr)≈0.19,f_p(CuNiFe)≈0.37。

• p. 238 •

Ni-37at.%Cu 8at.%Al合金在580℃下时效167小时析出了$\bar{R}$≈11nm、数目密度≈3.6×$10^{22}m^{-3}$的随机分布球形颗粒[图4-19 (a)]。相反,Cu-36at.%Ni-4at.%Cr合金在650℃时效240小时后TEM观测揭示出立方沉淀相调制结构沿三个〈100〉方向延伸[图4-19 (b)]。如用Fe代替Al或Cu而得到的Cu-48at.%Ni-8at.%Fe合金在500℃下时效8小时其沉淀相显微结构呈斑纹状("海绵状"结构)。将原始FIM样品表面剥离不同厚度后拍摄到的FIM图像加以重新构造,斑纹状结构的三维空间互联组态就清晰可辨了[图4-19 (c)]。

Cahn(1965;Hilliard,1970)预言由于最小共格应变能的要求,调制结构可由弹性各向异性立方基体通过失稳分解而形成[参见4.2.4节,式(4-12)]。而在弹性各向同性或弹性能可以忽略的情况下,失稳分解形成的沉淀相结构呈现斑纹状形貌。后一种情形的计算机模拟显示出在体积分数于≈15%和≈85%范围内变化时共生两相呈互联结构,模拟基于一系列随机取向的正弦成分涨落相互叠加而成,成分涨落具有固定波长和任意相位,其振幅满足高斯分布(Cahn,1965)。模拟获得的形貌(图4-20)与图4-16和图4-19 (c)所示的FIM像非常相像。

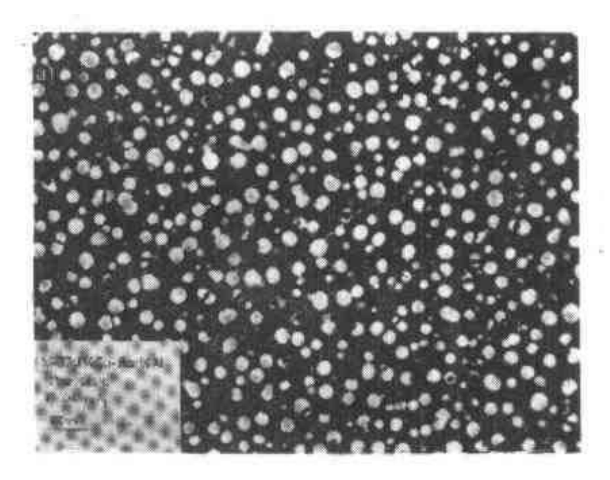
• p. 240 •

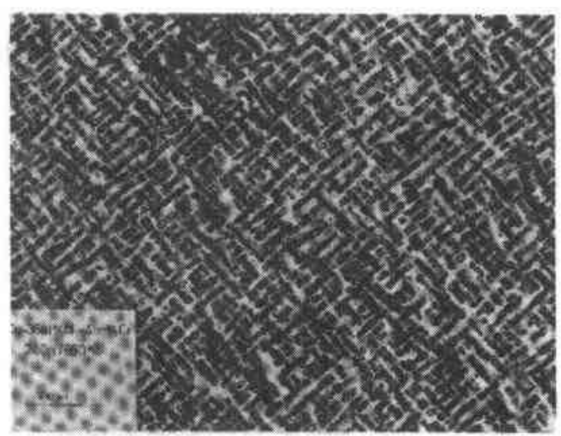
这一研究成果使得人们更趋向于认同这些合金以及所有具有互联或准周期形貌的合金都是失稳分解合金。但是,一般而言,浓度更高的合金其新相集团数目密度都很大,而集团间距都很小,后期形成的显微组织中互联性和准周期性也许会是其它分解机制所致。这样的例子有邻近颗粒的合并(如在BaO-SiO_2系统)或弹性择优取向颗粒的选择性粗化(例如Ni-Al合金(Ardell和Nicholson,1966;Doi等,1988))。所以,本质上区分开失稳分解反应与成核长大反应不能仅依靠特定形貌特征,必须对新相随时间演化进行系统全面的研究(参见4.5.5节)。

4.4.2 控制沉淀相形状与形貌的因素

均质成核时沉淀相颗粒通常与基体是共格的。其形状受一系列因素复杂耦合控制,这些因素有诸如界面能的大小和各向异性、基体与沉淀相弹性常数的差别以及沉淀相的晶体结构等(Khachaturyan,1983)。

情况的复杂性可以由图4-21来说明(Lee等,1977)。图中绘出当与Cu或Al基体取向关系不同时椭球形Ag沉淀颗粒各向异性应变能$\Delta F_{el}/\delta^2$与边长之比$K \equiv T/R$的关系,





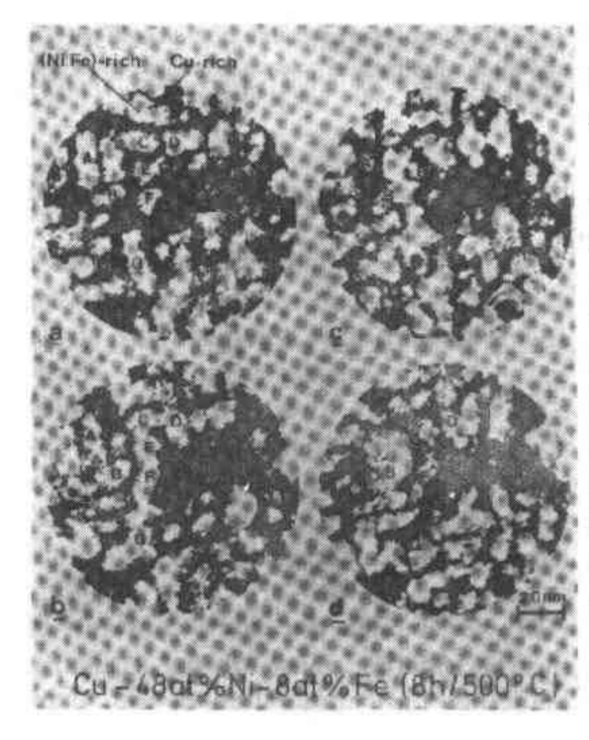


图 4-19 (a) Ni-37at.%Cu-8at.%Al 合金在80℃时效 167 小时 γ′沉淀相的 TEM 暗场像(Wagner 等，1988)。(b) Cu-36at.%Ni-4at.%Cr 合金在 650℃时效 240 小时后沿基体〈100〉方向第二相颗粒排列的 TEM 明场像（Wagner 等 1988)。(c) Cu-48at.%Ni-8at.%Fe 合金在 500℃时效 8 小时后拍摄到的 FIM 显微照片。相邻 FIM 显微照片之间样品表面都剥离掉 2nm（“场蒸发”(Wagner，1982)）以显示富镍、铁沉淀相的三维形态。在 a 中沉淀相 C，D，E，F 和 G 明显地是相互分开的；剥离 2nm 后它们合并为一大的颗粒 (b)。当剥离量更大时（d；6nm）“颗粒” C 再一次被黑的基体与其它颗粒分离开来（承蒙 W. Wagner 准许复制；Piller 等，1984）

这里 T 和 R 分别为旋转椭球的两轴。

如假设界面能各向同性，图 4-21 示出当沉淀颗粒形状为板片状（$K \ll 1$）且其立方三轴取向与 Al 或 Cu 基体平行时应变能最小。

在更一般性意义上，理论预言无论取向关系和弹性各向异性程度如何，只要沉淀相弹性意义上比基体软，板片状的应变能最小而球状的应变能最大。相反，如果是硬颗粒沉淀在软基体上，则球形为应变能最小的形状。

• p. 241 •

不过，我们常常并不知道沉淀相的弹性常数，因而计算应变能最小的沉淀相形状就有困难。在成核相为介稳态过渡相时情况更是如此。

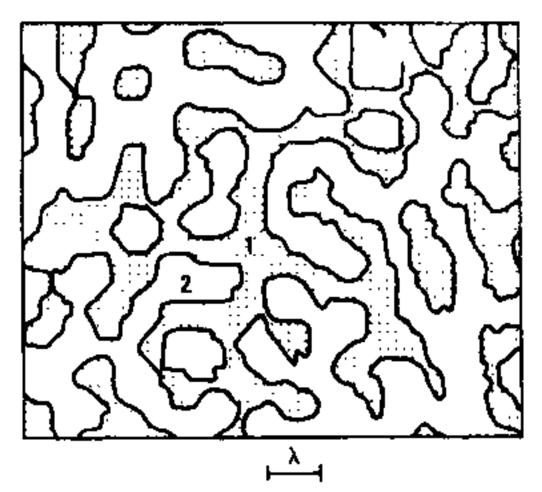


图 4-20 一各向同性固体中失稳分解结构的计算机模拟截面形貌，相 1 和相 2 的体积分数相同，且呈现各相相互连通的特征。参见 Cahn (1965)

本质上讲，沉淀相选取何种形状决定于界面自由能 $\Delta F_{\alpha/\beta}$ 和弹性自由能 ΔF_{el} 的相互竞争。$\Delta F_{\alpha/\beta}$ 总是在颗粒为球形或小面形状时最小（例如图 4-9 和 4-19 所示），而 ΔF_{el} 还决定于颗粒大小，通常趋向取板状形貌（例如图 4-21 所示）。因此，在相分离早期 $\Delta F_{\alpha/\beta}$ 是决定因素而 ΔF_{el} 在较大颗粒时优先。这一事实解释了为什么在沉淀相粗化过程中常常观测到由球状到板片状形貌演化或者轴比变化的旋转椭球状形貌演化现象。

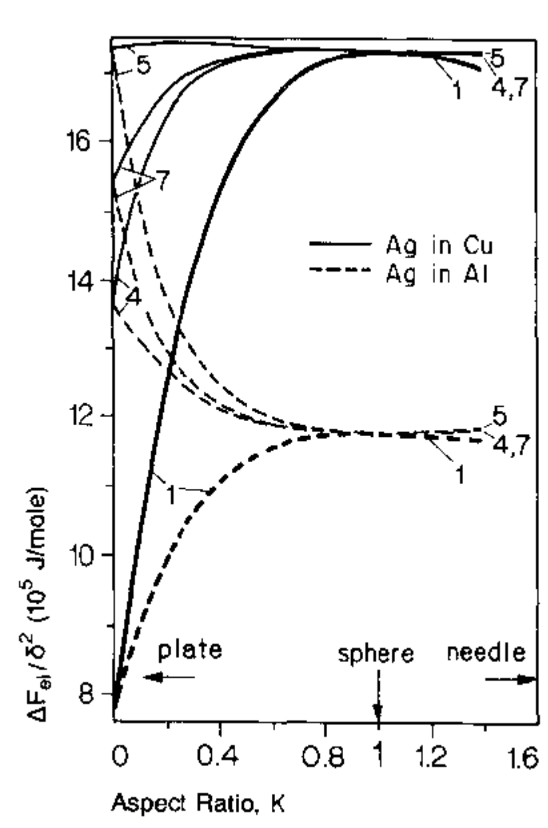


图 4-21 Cu 和 Al 基体沉淀有 Ag 颗粒时应变能与颗粒边长比的关系。数字 1，4，5，7 表示基体和沉淀颗粒间不同的取向关系。当颗粒与基体的三立方轴取向相同时应变能最小（曲线 1）。δ 为线性失配度［参见 Lee 等 (1977)］

在内部氮化的 Fe-3at.%Mo 合金中观测到 $(Fe,Mo)_{16}N_2$ 型沉淀相在成核时已经是 $K \approx 0.1$ 的薄圆片状，且 α 基体和氮化物间有共同的无畸变 $\{100\}_{\alpha-Fe}$ 面。假设界面能各向同性以及正方晶系的 $Fe_{16}N_2$ 相沉淀在铁素体基体上，应用宏观线性弹性理论预言的结果与观测到的形貌和 $\{100\}_{\alpha-Fe}$ 惯习面精确一致 (Khachaturyan，1973)。不过，界面能各向同性这一假设是有问题的，因为在 600℃ 时效时 $(Fe,Mo)_{16}N_2$ 圆片的直径增加得很快而其厚度却基本不变（图 4-22）。这是由于惯习面的界面能（$\approx 0.05 J/m^2$）和其边缘圆周面界面能（$\approx 0.3 J/m^2$）有巨大差异所致（Wagner 和 Brenner，1978）。

• p. 242 •

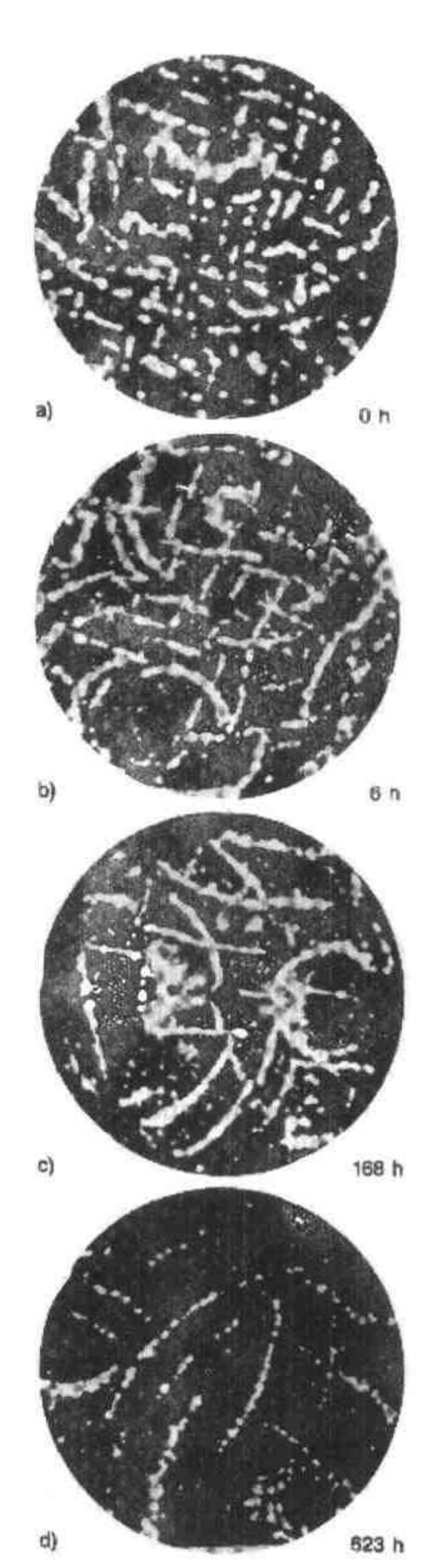


图 4-22　α 铁基体（黑色）上 (Fe，Mo)$_{16}$N$_2$ 薄圆片（白色）的 FIM 显微照片。在 600℃下粗化时薄片直径/厚度比从≈0.1($t=0$)降到≈0.04(623 小时)，而厚度只从≈0.7nm 增加到≈1.0nm。薄片看起来呈弯曲状是由于其与场离子样品的半球状表面相交（Wagner 和 Brenner，1978）

在一定条件下，沉淀相与外应力场或磁场间弹性或磁交互作用也会导致形成各向异性的高度择优取向显微组织，这种组织有时具有实用价值。如果转变过程的应变是非球形对称的，例如象铁素体 Fe－N 合金中 $Fe_{16}N_2$ 沉淀相的情况，外加应力场将会与沉淀相发生作用。其弹性交互作用能依赖于沉淀相颗粒相对于外场的特定取向。在时效过程中，这将导致那些具有择优取向的颗粒通过消食那些非择优取向颗粒而得到选择性粗化。例如，如果原本是随机分布的 $Fe_{16}N_2$ 薄片在沿［001］方向施加的外应力作用下粗化，则将形成高度择优取向（各向异性）的沉淀相结构，所有颗粒的惯习面相互平行且垂直于［001］方向（Ferguson 和 Jack，1984，1985）。另外，这些薄片显示了强烈的单轴磁性各向异性，其易磁化方向沿薄片的法线方向。在外磁场作用下时效处理时，这一性质也可以用来迫使所有薄片获得完全相同的取向（Sauthoff 和 Pitsch，1987）。

4.5 早期分解动力学

在 4.2.3 节已概括过，淬入到混溶隙内的固溶体相分离早期从成分涨落生长或衰减开始。本质上，处理早期分解动力学的任何理论不外乎是预言已达到临界状态因而处于稳定态的溶质涨落有何形状、幅度多大及扩展区域大小（或原子数目）。一旦临界涨落形成，过饱和合金进一步分离就势在必然。

根据 4.2.4 节的讨论和图 4-6（a）所示，成核理论考虑的是稳定核心的形成速率，而稳定的核心意味着局域高浓度溶质富集集团（“微粒”或“液滴”）。在这个意义上，依含有集团分布的非均匀固溶体自由能定义之不同可以区分经典成核理论（4.5.1.1 节）和非经典成核理论（4.5.1.4 节）。一旦自由能被确定，异质相涨落的平衡分布和成核势垒（4.2.3 节）就可以计算出来。成核速率就可以表示为较小集团达到临界尺寸的转变速率。

失稳分解理论（4.5.4 节）中应用的是“成分波”图像而不是“离散微粒”形成机制，它作为另一种理论处理模式，通过描绘相当稳定的“同质”涨落之波长与振幅随时间的演化来描述早期分解动力学［图 4-6（b）］。

最近不少文章都讨论了早期分离动力学。Russel（1980），Aaronson 和 Russel（1982）更多地从冶金学角度研究了经典和非经典成核现象；Binder 和 Stauffer（1976）最近在建立成核的微观集团理论方面取得进展。Martin（1978），Gunton 和 Droz（1984）的综述性论文则不仅从理论学家角度而且从材料科学家角度总结了成核和失稳分解理论最新进展。

• p.243 •

4.5.1 集团动力学理论

4.5.1.1 经典成核 明锐界面模型

假设均匀固溶体浅淬入混溶隙内的介稳态区域（如图 4-5 中点 1），然后在此区某一温度下时效，此温度应足够地高以使溶质扩散能够进行。一段时间后基体中将形成数目为 i 个原子（i 体）的微集团分布。

一般而言，经典成核概念可分为静态和动力学态两部分。在静态部分，必须导出伴

随一个 i 体形成的自由能变化及其集团分布 $f(i)$。而动力学态部分，固溶体已含有给定分布的微集团，它们无交互作用，其回复溶解动力学将由 $f(i)$ 随时间的演化来决定。这一演化最终决定了稳态集团的形成速率，即成核速率。

经典成核理论总是将溶质涨落视为分布在 α 基体中的微粒，它们构成平衡沉淀相 β 的一部分。在这种毛细力或微粒模型中 α 相和 β 相界面总是假定为明锐的，如图 4-6a 所示。本质上，这一近似使得描述集团的独立变量数目减少，虽然成核过程中这些变量事实上或许会发生变化（例如，溶质浓度，集团内原子分布，集团形状和界面两侧的成分变化等），由此系统的自由能只决定于一个变量，这就是集团内原子数目 i 或颗粒半径 R。如用 Ω_β 表示颗粒内原子体积，则有 $4\pi R^3/4=i\Omega_\beta$。

一旦假定仅包含几个原子的小核心就是具备大块材料性质的新相 β 微粒时（无疑，这一假定是值得商榷的），界面自由能和界面能也将被假定具有宏观性质。

另外，半径为 R 的共格颗粒形成还会引起弹性应变，所以总的自由能变化为

$$\Delta F(R)=(\Delta f_{ch}+\Delta f_{el})\frac{4\pi}{3}R^3+4\pi R^2\sigma_{\alpha\beta} \tag{4-18}$$

由 4.2.4 节可知这里的（$\Delta f_{ch}+\Delta f_{el}$）是单位体积的驱动力，$\sigma_{\alpha\beta}$为比界面能。

式（4-18）中的第一项与 R^3 成比例，它表示颗粒形成所获得的自由能（即对ΔF（R）而言它是负的）。第二相与 R^2 成正比，它随相界形成面增加，因此为正。

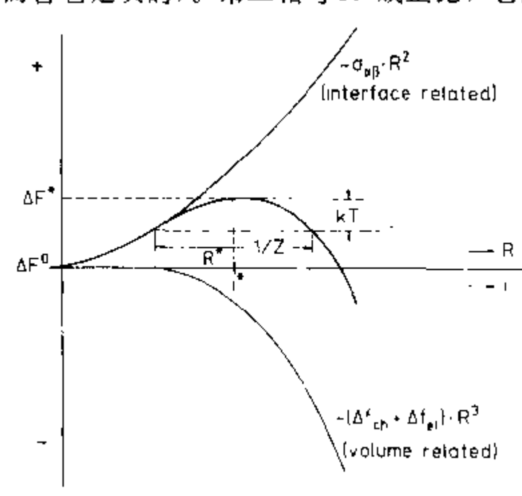


图 4-23 集团形成伴随的自由能变化与集团半径 R 或集团原子数目 i 函数关系示意图。ΔF^0 为均质固溶体自由能，Z 为 Zeldovich 因子

图 4-23 显示了式（4-18）右边两项对颗粒半径的依赖关系。由此导出颗粒形成能在 $R=R^*$ 或 $i=i^*$ 时达到最大值，这里 R^* 和 i^* 分别为

$$R^*=\frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{-(\Delta f_{chem}+\Delta f_{el})}$$
$$i^*=\frac{4\pi}{3\Omega_\beta}\cdot\left[\frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{-(\Delta f_{chem}+\Delta f_{el})}\right]^3 \tag{4-19}$$

· p. 244 ·

由此可见，半径为 $R=R^*$ 的集团与固溶体处于不稳定平衡，即如果集团尺寸大于或小于 R^* 或 i^* 系统的自由能都将下降。因此，只有半径大于临界核心半径 R^* 的集团才会继续长大。这就要求溶质涨落首先克服成核激活势垒或言之成核能，而成为临界核心

$$\Delta F(R^*)=\Delta F^*=\frac{16\pi}{3}\cdot\frac{\sigma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta f_{chem}+\Delta f_{el})^2} \tag{4-20}$$

正如 4.2.4 节所述，随过饱和度减小或在给定温度下随时效温度提高，Δf_{chem}急剧下降（图 4-1）。相应地，因为 $\sigma_{\alpha\beta}$和 Δf_{el}随温度的变化很小，R^* 和 ΔF^* 随过饱和度下降而急剧增大。因此从能量学角度，过饱和度越小时这种微粒模型应该越接近于分解合金的情况。

一旦我们根据其尺寸 R 或原子数目 i 来确定一微粒第二相的形成能［式（4-18）］，时间 t 时单位体积内分布有 $f(i,t)$ 个体积为 i 且相互独立集团的系统其自由能为（Frenkel，

1939；Russell，1980）

$$F=\sum_{i}^{n}\Delta F(i)f(i,t)-TS_{\text{mix}} \qquad (4\text{-}22)$$[1]

混合熵 S_{mix} 来自于晶体单位体积内 N_0 个点阵格点上集团分布组态。

早期分离动力学主要决定于集团尺寸分布函数 f (i, t) 随时间的变化。在微观上，这可以由不同过程来实现。

大多数成核理论都基于 Volmer 和 Weber（1926），Becker 和 Döring（1935）以及 Zeldovich（1943）的工作。这些工作都假设在一个相互独立的微粒系综内微粒尺寸序列相互转移是通过单个溶质原子的凝结或蒸发来实现的。此时，因为只允许尺寸序列为 i 和 $i+1$ 的微粒间发生原子相互转移，转移通量 J_i 为（Russell，1980）

$$J_i=\beta(i)f(i,t)-\alpha(i+1)f(i+1,t) \qquad (4\text{-}23)$$

这里 $\beta(i)$ 和 $\alpha(i+1)$ 分别为单个原子凝结到尺寸为 i 之集团的凝结速率和单个原子从尺寸为 $(i+1)$ 之集团脱离的蒸发速率。

平衡态下通量 J_i 必须为零，$f(i,t)$ 将等同于式（4-22）在 F 达到极小值时的平衡集团尺寸分布

$$C(i)=N_0e^{-\Delta F(i)/kT} \qquad (4\text{-}24)$$

值得指出的是在此情形下临界核心数目 $C^*\equiv C(i=i^*)$ 正比于 $\exp\{-\Delta F^*/kT\}$。因此，根据式（4-23）可知凝结速率和蒸发速率通过下式相联系：

• p. 245 •

$$\alpha(i+1)=\beta(i)\frac{C(i)}{C(i+1)} \qquad (4\text{-}25)$$

通常成核理论总是假设在平衡态条件下（"精细平衡原理"）导出的蒸发速率 $\alpha(i+1)$ 在非平衡系统中仍然适用，而此时 $f(i,t)\neq C(i)$，$J_i\neq 0$。在 i 体这一个体能够在原子凝结和蒸发两种态下保持充分内禀弛豫时，这一假设是合理的。在此基础上，由式（4-23）和（4-24）可得尺寸为 i 和 $i+1$ 的集团相互转化通量为（Russell，1980）

$$J_i=\beta(i)C(i)\left[\frac{f(i+1,t)}{C(i+1)}-\frac{f(i,t)}{C(i)}\right]\approx-\beta(i)C(i)\left[\frac{\partial f(i,t)/C(i)}{\partial i}\right] \qquad (4\text{-}26)$$

在最早的成核理论中（Volmer 和 Weber；V－W，1926），假设尺寸 $i>i^*$ 或 $R>R^*$ 的集团数目 $f(i,t)\equiv 0$，尺寸 $R>R^*$ 的集团被人为假定已溶解成单体，因此基体的过饱和度保持不变。由式（4-24）求得的准静态集团尺寸分布示于图 4-24。理论上于是将静态成核速率 $J^{\text{S}}_{\text{V-W}}$ 表述为临界核心数目 C^* 和临界核心被单原子撞击而成为超临界核心的速率 β 之乘积，即

$$J^{\text{S}}_{\text{V-W}}=\beta C^*=\beta N_0\exp\{-\Delta F^*/kT\} \qquad (4\text{-}27)$$

V-W 理论的缺点之一便是假设尺寸 $i>i^*$ 的超临界微粒不包括在集团尺寸分布之中。这一问题在 Becker 和 Döring（1935）的理论中得到澄清。在那里（B-D），尺寸 $i<<i^*$ 的小集团非平衡静态分布与 V-W 理论相同，但不同的是尺寸在 $i^*\leq i\leq i_c$（这里 i_c 为某个任意选取的截断尺寸）的集团仍然包括在集团分布之中（图 4-24）。

因此，根据式（4-23），在 B-D 理论中尺寸 $i>i^*$ 的超临界颗粒也有可能衰萎或溶解，

---

[1] 原文缺式(4-21)。——译者注

由 Zeldovich 因子 Z 来表征。假设单一溶质原子撞击一临界颗粒的速率 $\beta\equiv\beta^*$ 正比于其表面积，集团通量方程［式(4-26)］的积分给出了 Becker-Döring 理论的静态成核速率（Russell，1980）

$$J_{B-D}^{S}=Z\beta^{*}N_{0}\exp\{-\Delta F^{*}/kT\} \tag{4-28}$$

其中

$$Z=\left[\frac{-1}{2\pi kT}\frac{\partial\Delta F}{\partial i^{2}}\bigg|_{i=i^{*}}\right]^{1/2} \tag{4-29}$$

根据式(4-28)，成核是热激活过程，其热激活能等同于形成尺寸为 i^* 或 R^* 的临界核心所需的能垒（ΔF^*）。而且，热力学模型给出，临界核心数目正比于 $\exp\{-\Delta F^*/kT\}$［式(4-24)］，与此类似，动力学理论预言静态成核速率也正比于同一指数项。

· p. 246 ·

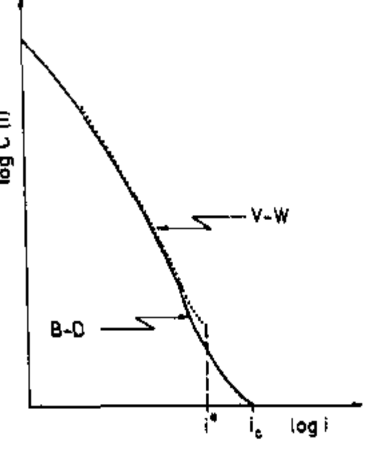


图 4-24 Volmer-Weber (V-W) 理论和 Becker-Döring (B-D) 理论给出的准静态集团尺寸分布

Zeldovich 因子的值在 1/20 和 1/40 数量级，它的倒数在图上近似对应于极大值以下 kT 处的势垒宽度 $\Delta F(R)$ 或 $\Delta F(i)$（图 4-23）。

4.5.1.2 与时间相关的成核速率

必须指出的是上述静态成核理论既无法给出瞬时集团尺寸分布，也不能提供静态条件到达之前的成核速率，即与时间相关的成核速率 $J^*(t)$。通常情况下 $J^*(t)$ 由静态成核速率 J^s 和一孕育期 τ 来表述

$$J^{*}(t)=J^{s}\exp\{-\tau/t\} \tag{4-30}$$

一旦集团尺寸达到一定值，使得其回复溶解概率可以忽略，即认为系统处于静态。参照图 4-23 并根据 Zeldovich 因子 Z 的物理意义，静态正对应于集团尺寸 $i>i^*+1/2Z$ 的情况（Feder 等，1966）。当 $\Delta F(i)$ 在区域 $1/Z$ 内的梯度很小，集团将主要通过跃迁概率为 β^* 的随机行走跨越这一区域。因此，通过随机行走 $1/Z$ 距离所需时间就定义为孕育期

$$\tau=\frac{1}{2\beta^{*}Z} \tag{4-31}$$

到现在为止我们都是假定成核过程中过饱和度保持不变，从面成核驱动力保持不变。这一假设也许最多也只在成核速率极低时才为真，此时 ΔF^*，Z 和 τ 或许可以看作与时间无关。Russell (1980) 曾提出如果孕育期 τ 小于某临界时间 t_c，成核过程在静态条件下将自行中止。而如果 $\tau>t_c$ 相分离在达到静态以前就已经完成。到目前为止所研究过的大多数分解合金都存在这种情形（参见 4.7.4.1 节），它被称之为突发成核，此时 ΔF^*，Z 和 τ 与时间相关。假设在初始成分为 c_0 的基体中半径为 R、成分为 c_β^e 的沉淀相周围扩散场相互重叠时（图 4-6a）成核即行中止，又因为在这一区域溶质浓度已下降到 $(1-\varepsilon)c_0$ 以下，故进一步假设在沉淀颗粒周围 $\frac{1}{\varepsilon}R$（$\varepsilon\approx1/10$）区域内不可能再成核，由此可以估算临界时间 t_c 为

$$t_{c}=\left[\varepsilon^{6}\left(\frac{c_{\beta}^{e}}{c_{0}}\right)^{3}\frac{1}{(2D)^{3}}\frac{1}{J^{s^{2}}}\right]^{1.5} \tag{4-32}$$

式中，D 为溶质扩散系数。

要定量评价经典成核理论，必须求得式(4-28)中原子撞击速率 β^*。对球状核心，求得

$$\beta^* = \frac{4\pi R^{*2} D c_0}{a^4} \qquad (4\text{-}33)$$

这里 a 为晶格常数。显然，正如最初的 Becker-Döring 理论所假定的，β^* 与核心表面积成正比。

· p. 247 ·

根据 4.4.2 节所述，能量最小的核心形状因其包围核心表面的不同晶体学取向有不同界面能而会偏离球形（有些界面可以是共格，半共格或非共格，见 4.2.1 节）。研究证明(Chan 等，1978)在此情形下上述 ΔF^*，Z，β^* 和 τ 的表达式只需分别乘以一个数值因子而其余项可保持不变。这些数值因子的大小取决于核心的特定平衡形状。在忽略体应变能前提下，核心平衡形状可以在三维 $\sigma_{\alpha\beta}$图中由乌尔夫原理来构造 (Herring，1953)。方法是沿径向不同方向（如图 4-25 中的 v_1，v_2，v_3)构造不同的矢量，矢量长度正比于与之垂直界面的界面能。联结所有矢量尖端的表面就是 $\sigma_{\alpha\beta}$极图，其凹尖处所指的界面具有高的原子匹配，即低的界面能。随后画出垂直于 v_1，v_2，v_3，等矢量的平面，即所谓的乌尔夫面，它们分别与 $\sigma_{\alpha\beta}$极图相交（图 4-25)。所有乌尔夫面的内包络多面体就构成了核心的平衡形状，它在极图凹尖处出现小面(Martin 和 Doherty，1976)。

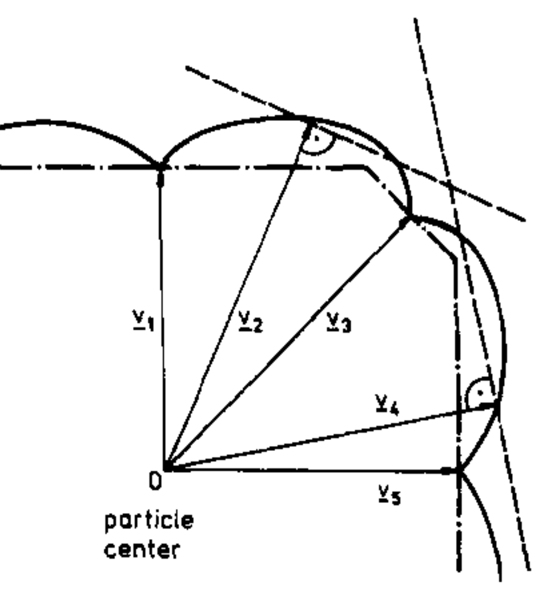


图 4-25　具有各向异性界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$的颗粒 $\sigma_{\alpha\beta}$极图。每一矢量 v 尖端处所画的法线代表乌尔夫面，所有乌尔夫面的内包络给出了沉淀相的平衡形状。如果 $\sigma_{\alpha\beta}$极图呈现深的凹尖（如矢量 v_1，v_2 和 v_3 尖端处)，乌尔夫构造将给出小面多面体

LeGoues 等(1982)曾研究过一最近临交互作用规则溶液模型，以便计算一面心立方固溶体混溶隙内 $\sigma_{\alpha\beta}$极图随 T/T_c（这里 T_c 为临界温度）的变化。他们发现在低温下核心外形完全由 (100) 和 (111) 小面构成，而在 $0.5T_c$ 和过饱和度接近于零时核心形状非常接近球形。他们进一步揭示出温度超过 $T \approx 0.4T_c$ 时，在与时间相关的成核矢量表达式［式 (4-28) 和 (4-39)］中参数 ΔF^*，Z，β^* 和 τ 不必再进行修正就可以预测核心形状和球形的差别。

4.5.1.3　经典成核理论的实验评价

固体经典成核理论的实验评价具有内在困难，因而研究工作为数不多。首先，过冷度（或过饱和度）的选取需保证成核是均匀的，成核速率既不能过慢至难以测量，也不能越过突发成核界限。其次，淬火速率必须足够高已避免淬火过程中发生相分离，同时又不能太高以防保留过剩空位。

· p. 248 ·

Servi 和 Turnbull (1966) 曾通过一个经过周密设计的实验来研究 Cu-1...2.7wt.% Co 合金中共格富 Co 沉淀相的均质成核动力学。利用电阻测量方法他们能够相当精确地确定沉淀相的体积分数。结果揭示出生长过程为扩散所控制 (见 4.5.2 节), 由求得的体积分数可以确定沉淀反应后期颗粒密度与时效时间及成分的关系。由此间接求得的富 Co 相颗粒数目密度后来得到 CTEM 观测结果的证实，当颗粒界面能取为≈0.19J/m^2 时，这一结果同经典成核理论的预言值同一数量级，而后来的离散晶格计算也得出了这一数值 (Shiflet 等，1981)。

Cu—Co 合金的 Servi-Turnbull 研究结果有力证明了经典成核理论，但其正确性近来受到 LeGoues 和 Aaronson 工作的挑战 (1984)。他们认为在 Servi-Turnbull 研究中所取的过饱和度可能过高以至于无法避免淬火过程中发生相分离，也可能无法避免在沉淀反应时就出现伴随的粗化过程。应用已考虑过共格应变能的离散晶格点模型，LeGoues 和 Aaronson 首先导出了一个由温度 ($\Delta T\approx50^\circ C$) 和成分 (从 0.5 到 1.0at.%Co 范围) 构成的“窗口”，在此“窗口”内均质成核动力学既不太慢也不太快，而且预料没有粗化过程与之交叉。在常规透射电镜分析前，等温成核颗粒必须处于扩散控制下长大以使其半径超过某一定值 ($R\approx5$nm)，从而使得富 Co 颗粒在常规透射电镜下易于分辨。根据经典成核理论 [式 (4-30)] 对实验结果进行了解释。结果证明实验测得的成核速率与理论计算值符合得相当好，从而再一次证明了经典成核理论的有效性。而且，如图 4-26 所示，在较小过饱和度下经典成核理论计算的成核自由能 ΔF^* 和临界半径 R^* 与非经典成核理论 [参见 4.5.1.4 节，式 (4-38)] 或离散晶格点理论给出的相应值几乎相同。因此，至少对低过饱和度情况，经典成核理论对成核速率的计算几乎与那两个更精制的理论一样准确。

作为对经典成核理论进行检验的另一次尝试，Kirkwood 及其合作者 (Kirkwood，1970；West 和 Kirkwood，1976；Hirata 和 Kirkwood，1977) 也利用常规透射电镜研究了 Ni—Al 合金中 γ'-Ni_3Al 相早期沉淀过程。他们发现 γ'-Ni_3Al 沉淀相数目密度随时效单调下降，这表明其成核速率很快，所观察到的是粗化过程而非成核事件。在作了一定假定后他们试图从粗化过程所测得的颗粒数目密度来推算静态成核速率。实验获得的成核速率与理论预测结果的差别或许源于这一实验本身的难度。

· p. 249 ·

4.5.1.4 非经典成核 弥散界面模型

作为经典成核理论基础的微粒模型总是假设核心内部成分大致不变而其界面明锐。这一假设便于将体自由能变化和界面自由能变化分开来考虑 [式 (4-18)]。Cahn 和 Hilliard 所发展的非经典成核理论则认为介稳态非均匀固溶体包含一系列界面弥散且成分与位置相关的同相涨落 (图 4-6b)。因此，与微粒模型不同，这里用两个参数来描述临界涨落，其一为其空间延展尺度或曰空间波长，其二为空间成分变化。Cahn 和 Hilliard (1958) 进行了最基本的自由能构造，其中体自由能和界面自由能不再分开处理。他们将成分为 C_0 的均匀系统的自由能写为

$$F_0=\int_V f(c_0)\mathrm{d}V \qquad (4\text{-}34a)$$

而非均匀系统自由能为

$$F=\int_V [f(c)+K^*(\nabla c)^2]\mathrm{d}V \tag{4-34b}$$

发生的自由能变化为

$$\Delta F=(F-F_0)=\int_V [f(c)-f(c_0)+K^*(\nabla c)^2]\mathrm{d}V \tag{4-34c}$$

这些表达式隐含的物理思路是将体积为 V 的固体分解为体积为 $\mathrm{d}V$ 的小单元，这一方法常被称之为“粗晶粒化”（Langer，1971）。每一体积单元的自由能为 $f(c)\,\mathrm{d}V$。$f(c)$ 被当成成分为 c 的体材料单位体积自由能，位于 r 处的 $\mathrm{d}V$ 体积单元平均成分 $c(r)$ 与 c 相同。本质上，粗晶粒化处理要求每一体积单元内原子数目必须足够多以使 $c(r)$和 $f(c)$可以当作连续函数处理。而另一方面，每一体积单元内的原子数目又必须足够少以避免其中发生相分离。对这一有成分涨落的非均匀系统，Cahn 和 Hilliard（1958，1959）假设局域自由能还包含与成分梯度（∇c）有关的高阶项。他们最终导出在一成分梯度场中原子的非均匀环境可以通过在自由能表达式中附加一与（∇c）^{2} 成正比的单一梯度能项来表述。体积单元 $\mathrm{d}V$ 的总自由能因而可表述为 $f(c)+K^*(\nabla c)^2$，这里 K^*表示梯度能系数。对所有体积单元求和即得式（4-34c）。

这一连续介质模型基于自由能 $f(c)$ 是成分光滑函数的假设，即成分涨落波长需远大于原子间距。而且，作为连续介质模型它要求两相演化必须是完全共格的，因而应具有相似晶格参数的同一晶体结构。如果象通常的晶体固体那样晶格常数随成分变化，共格性要求将导致共格应变，根据式（4-12）它表现为弹性能项：

$$f_{el}(c)=\eta^2Y(c-c_0)^2 \tag{4-35}$$

· p. 250 ·

结合式（4-35）和式（4-34c）得

$$\Delta F=\int_V [f(c)-f(c_0)+K^*(\nabla c)^2+\eta^2Y(c-c_0)^2]\mathrm{d}V \tag{4-36}$$

这一方程可以分解为类似于经典成核理论［式（4-18）］所包含的各项：忽略弹性自由能项，梯度自由能项正的贡献作为成核势垒类似于微粒模型中的表面能项，一旦涨落区域的成分与均匀基体的差别足够大时将最终为化学自由能项负的贡献所克服。

在各向同性假定下，一球形涨落区域的成分包 $c(r)$（r 表示离区域中心的径向距离）可以由下式经数值积分得到（Cahn 和 Hilliard，1959）：

$$2K^*\frac{\mathrm{d}^2c}{\mathrm{d}r^2}+4\frac{K^*}{r}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}=\left.\frac{\partial f}{\partial c}\right|_c-\left.\frac{\partial f}{\partial c}\right|_{c_0} \tag{4-37}$$

其边界条件是在核心中心（$r\approx0$）$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}=0$，在远处（$r\to\infty$）$c\equiv c^0$。像微粒模型那样，临界核心对应于与基体处于不稳定平衡共存时的涨落［式（4-36）］。核心成分对应于成核势垒

$$\Delta F[c^*(r)]\equiv\Delta F^*$$

$$=4\pi\int_0^\infty\left[\Delta f(c^*)+K^*\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}r}\right)^2\right]r^2\mathrm{d}r \tag{4-38}$$

达到极小值时的成分。类似于经典成核，Δf^* 等于 c_0 处的切线到 c^* 处自由能曲线的垂直距离（参见图 4-5b）。如果 ΔF^* 已知，即可由式（4-28）或（4-30）求得成核速率。只要

知道约束自由能，成分为 c_0 和梯度能系数为 K^* [K^* 大约在 10 到 100Jm^{-1}(at. fract.)$^{-2}$] 的固溶体中临界核心的成分包便可以由式(4-37)积分得到。图 4-27 所示为过饱和度为 $T/T_c=0.25$ 时不同成分 c_0 的过饱和固溶体中核心的成分包，这里 T_c 为临界温度（LeGoues 等，1984b)，计算 $f(c)$ 基于规则溶液模型（参见 4.2.4 节)。在低过饱和度时 ($c_0=2\cdot10^{-3}$) 核心成分几乎为常数且对应于平衡 β 相成分 c_β^e。其界面几乎与经典微粒模型假定的一样明锐。相应地，由经典或非经典成核理论求得的核心形成自由能 (ΔF^*) 及其临界尺寸 (R^*) 几乎相同（图 4-26）且在 c_0 接近 c_α^e 趋于无穷。随过饱和度增加，核心成分包变得非常弥散而且核心中心处溶质成分降低（图 4-27)，此时微粒模型不再适用。深入一步分析，当初始成分 (c_0) 接近临界失稳成分 (c_s^e) 时，与经典微粒模型不同，非经典理论预言 ΔF^* 下降到零（图 4-26a）而且临界涨落的扩展区域（或 R^*）不断增加，到 $c_0=c_s^e$ 时变为无穷（图 4-26b)，这标志着分解机制在失稳临界线处出现不连续性（参见 4.2.3 节)。

• p. 251 •

这一失稳临界点处的表象不连续性源于分解路径由最小成核势垒高度 ΔF^* 控制这一假设，它在靠近失稳线处的值只有几 kT（图 4-26a)，因而很低。正如 de Fontaine (1969) 指出的，在非常靠近失稳线的系统中存在许多涨落，它们的空间扩展尺度比之临界涨落尺度小得多，而它们的形成能却只稍高于 ΔF^*。此时，合金通过形成许多“短波长”涨落而演化的概率远高于通过形成“长波长”临界涨落分解的概率，前一种涨落要求稍高的激活能。

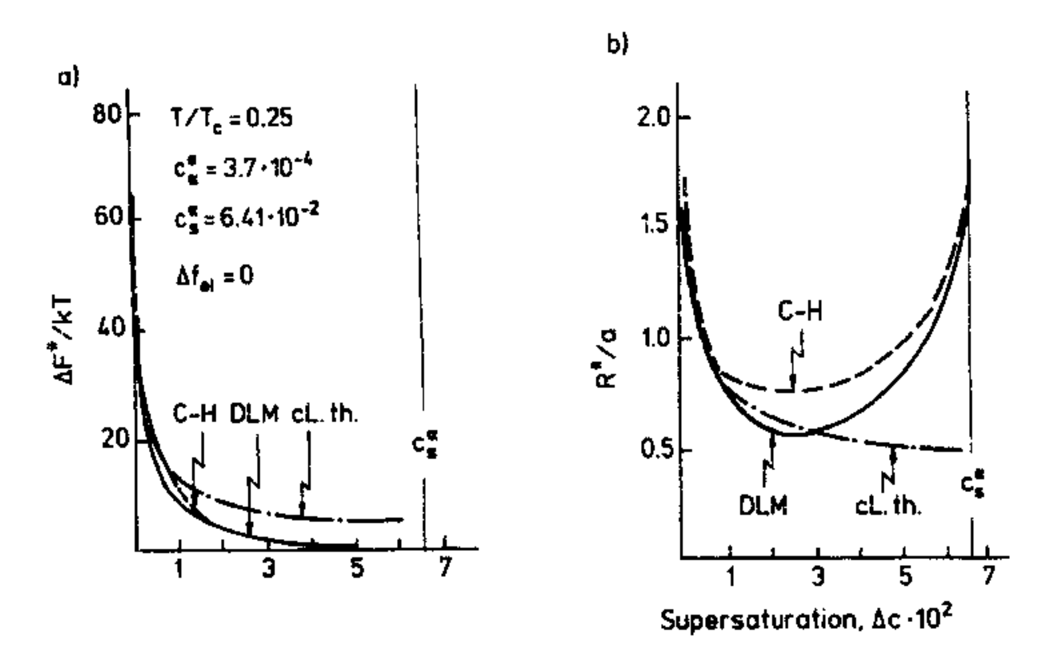


图 4-26 在 $T=0.25T_c$ 时 (a) 成核势垒 ΔF^* 和 (b) 临界半径 R^* 与过饱和度的关系，根据经典成核理论 (cl. th)、非经典 Cahn-Hilliard 连续介质模型 (C-H) 和离散晶格模型 (DLM)。R^* 对应于成分高于 $(c_0+c_c)/2$ 的区域，c_c 为核心中心的成分（据 LeGoues 等，1984a)

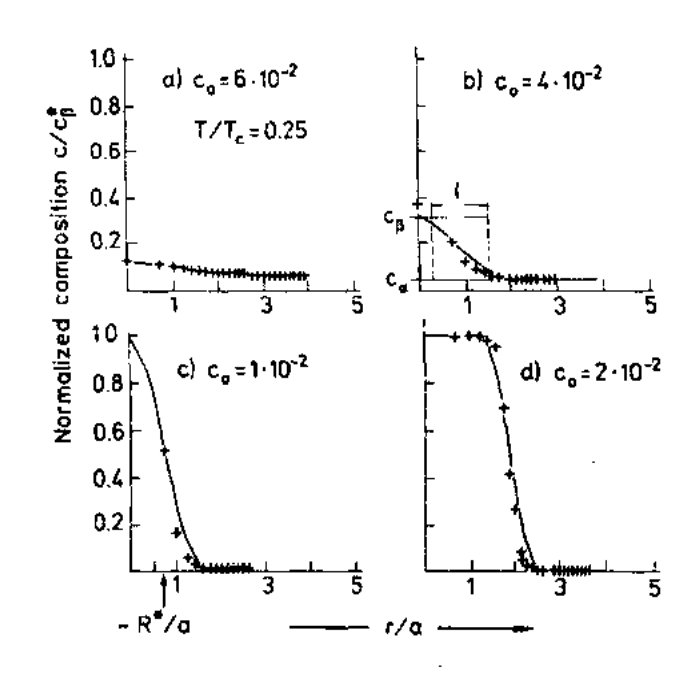


图 4-27 在四组淬入到混溶隙内 $T=0.25T_c$ 处的成分为 c_0 的介稳态合金中球形核心的成分包（核心中心位于 $r=0$ 处）。连续实线是 Cahn-Hilliard 连续介质模型的计算结果［式（4-37）］，十字符表示离散晶格点模型的计算结果（据 LeGoues 等，1984）。计算是针对一规则溶液模型，其溶解限为 $c_a^e=0.37\cdot10^{-3}$，失稳临界点 $c_a^s=0.37\cdot10^{-3}$，a 为假定的面心立方晶格常数而 l 为界面宽度

4.5.1.5 经典和非经典成核的区别

要将非经典成核理论应用于相分离的实验研究，必须预先知道远离平衡的总约束自由能 $f'(c)$和 K^*，以计算成分包［式（4-37）］和成核能［式（4-38）］。这仅仅只在简单合金系统中方为可能，因而难于应用到科学研究或工业上重要的合金系统。进一步说，到目前为止总是假设核心与无限大基体处于平衡，在成核阶段核心之间互不影响。只要过饱和度很小，这未免不是有效的近似，的确由图 4-26 和图 4-27 可知此时经典成核理论是有效的。但是对高浓度合金而言这一假设应该不再是准确的了，而非经典成核理论则适用于此，此时成核速率高（因而静态成核区域难于观测到），核心密度也大。由于经典成核理论简单适用，而非经典成核这么复杂，所以要求能为实验工作者提出一个判断经典成核理论适应性的判据。Cahn 和 Hilliard（1959）曾建议如果弥散界面宽度 l 明显小于核心中心时经典成核理论可以应用，因为在核心中心处合金成分大约是不变的（图 4-27）。

• p. 252 •

如果假设 $\Delta F^*\leq25kT$ 时成核速率可测（文献中常常认为成核速率可测的最大 $\Delta F^*\approx60kT$，不过对固体中均质成核而言这一值太高）并应用式（4-19）和（4-20），当

$$l^2\frac{4\pi\sigma_{\alpha\beta}}{75kT}\ll1 \tag{4-39}$$

时经典成核理论是适用的（Cahn 和 Hilliard，1959）。对 Cu—Ti（$\sigma_{\alpha\beta}=0.067\text{J/m}^2$；$T=623\text{K}$），Fe—Cu（$\sigma_{\alpha\beta}=0.25\text{J/m}^2$；$T=773\text{K}$）和 Cu—Co 合金（$\sigma_{\alpha\beta}=0.17\text{J/m}^2$；$T=$

893K）这意味着界面宽度必须分别小于≈0.56，0.33和0.42nm，相当明锐。目前尚不可能测量核心/基体界面两侧的成分包。不过，对350℃时效150s的Cu-1.9at.%Ti合金分析型场离子显微术测量揭示出半径仅为≈1nm的颗粒其Ti浓度在一到两个（111）原子面内由20at.%（对应于Cu_4Ti，参见4.2.1节）下降到基体成分（Alvensleben和Wagner，1984）。这一时效条件下成核估计在60s内已结束（Kampmann和Wagner，1984），因此在时效150s后被分析的颗粒已经经历了一定程度的长大阶段，其尺寸已大于核心原始尺寸。尽管如此，这一结果提供了有力的证据证明即使ΔF^*大约只有$10kT$，在成核阶段Cu_4Ti集团应认为是具有明锐界面的微粒而不是空间上弥散扩展的长波长涨落。

用连续介质理论* 来处理这些极小的颗粒（固态相变的临界核心尺寸在几十到数百原子体积）并赋予这些极小颗粒以宏观表面和体热力学性质时尽管我们应该小心，但是经典成核理论看来颇适合于用来估计成核速率。这一结论还将在4.7.4节中给与进一步证实。

• p.253 •

4.5.2 过饱和基体中核心在扩散控制下长大

假定成核之后稳定核心周围的基体仍然处于过饱和态。此时正如图4-28所示，核心颗粒周围存在一浓度梯度，它提供溶质扩散的驱动力从而促进核心长大。

核心长大速率可以由原子通过扩散向颗粒/基体界面的传输速率控制，也可以由原子穿越这一界面的速率来控制。合理的推论是，当颗粒很小时界面反应可能是长大速率控制环节，因为此时扩散距离很短；一旦颗粒长大到某一尺寸，其周围基体出现溶质匮乏和相应的驱动力降低，使得扩散可能变慢而成为长大速率控制环节（Shewmon，1965）。从一个环节向另一个环节的转变决定于溶质扩散和界面迁移率的相对大小。

成核中止之后通常假定界面迁移率足够高以使得弯曲界面处的溶质浓度c_R达到局域平衡值（Doherty，1983）。此时扩散就成为均质沉淀反应系统中稳定共格核心长大的控制环节。相应的场扩散方程为

$$D\nabla_c^2(r,t)=\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} \tag{4-40}$$

其分析求解要求作一些近似处理（Zener，1949）。对球状和片状颗粒扩散控制长大，Aaron等（1970）对这些近似作了细致的检验和比较。无论作哪一种近似，球状沉淀相的半径R和片状沉淀相的半厚度T随时间均分别按抛物线长大规律长大

$$R=\lambda_i(Dt)^{1/2} \tag{4-41}$$

和

$$T=\lambda_j(Dt)^{1/2} \tag{4-42}$$

速率常数λ和λ_j随过饱和度增加而增长，更确定地说，增长因子为

$$k^*=2\,\frac{\bar{c}(t)-c_R}{c_P-c_R} \tag{4-43}$$

这种增长的具体形式依赖于所作近似，特别是在k^*较大时更是如此（Aaron等，1970）。

---

* 对两相合金（例如Cu-1at.%Fe合金）的许多场离子显微术研究工作揭示出即使小至20个原子组成的极小集团已经是很致密而非多分叉的形状（Wagner，1982）。

金属间化合物沉淀（如 Ni—Al 合金的 γ'-Ni_3Al 相，$k^* \approx 0.3$；Cu—Ti 合金中的 β'-Cu_4Ti 相，$k^* \approx 0.2$）时因子 k^* 较之如 Fe—Cu，Cu—Fe 和 Cu—Co 合金 $c_P \approx 1$ 纯相沉淀要大一到两个数量级。

· p. 254 ·

过饱和度很小时，式（4-40）中的 $c(r, t)$ 可以近似当成与时间无关。此时为图 4-28 所示的浓度场包围的半径为 R 的孤立球形颗粒将按以下长大速率长大：

$$\frac{dR}{dt} \equiv \nu(R) = \frac{\bar{c}(t) - c_R}{c_P - c_R} \frac{D}{R} \tag{4-44}$$

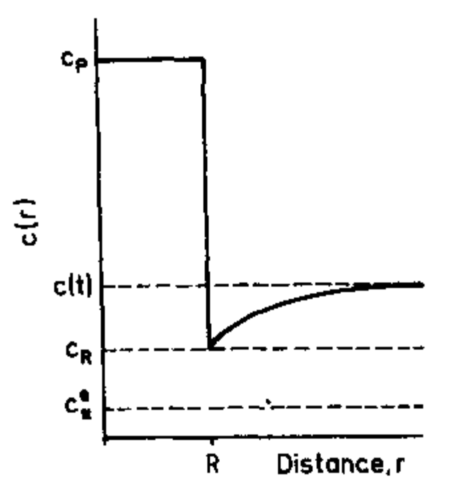


图 4-28　一半径为 R、成分为 c_p 的核心周围基体的浓度场分布示意

这里 D(假定与成分无关)是基体的体扩散系数。根据吉布斯-汤姆逊方程，弯曲界面处的基体相成分 c_R 不同于平界面处成分，平界面处沉淀相成分应与 α 基体相平衡成分 c 处于平衡，而弯曲界面处基体成分随沉淀相半径按下式变化（Martin 和 Doherty，1976）：

$$\ln \frac{c_R(R)}{c_\alpha^e} = \frac{1 - c_\alpha^e}{c_P - c_\alpha^e} \left(\frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{R_g T} \cdot \frac{V_\beta}{R} \right) - \ln \frac{\nu_\alpha(c_R)}{\nu_\alpha(c_\alpha^e)} \tag{4-45}$$

式中，$\gamma_\alpha(c_R)$ 和 $\gamma_\alpha(c_\alpha^e)$ 分别是成分为 c_R 和 c_α^e 的 α 相中溶质原子的活度系数。如固溶体具有规则溶液性质（γ_α 将与 c 无关），由式（4-45）就得出著名的吉布斯-汤姆孙方程：

$$c_R(R) = c_\alpha^e \cdot \exp\left\{ \frac{2\sigma_{\alpha\beta} V_\beta}{R_g T} \frac{1}{R} \right\} \tag{4-46a}$$

在半径很大时其线性化表述为

$$c_R(R) = c_\alpha^e \left(1 + \frac{2\sigma_{\alpha\beta} V_\beta}{R_g T} \frac{1}{R} \right) \tag{4-46b}$$

进一步假设颗粒分布是单一离散的，同时假定 $c_R \approx \bar{c}\ (t \to \infty) = c_\alpha^e$，或 c'^e_α，$\bar{c}(t) \approx c_0$，则式（4-44）积分就给出

$$R(t) = \left(2 \frac{c_0 - c_\alpha^e}{c_P - c_\alpha^e} \right)^{1/2} (Dt)^{1/2} \tag{4-47}$$

不过，应该指出的是到目前为止尚少有实验证据证明存在一沉淀分解区间，其颗粒长大严格服从式（4-47）（Kampmann 和 Wagner，1984）。在 4.7.4.3 节将指出为什么缺乏那样的实验证据，同时将给出实验设计原则以检验按预定动力学进行扩散控制颗粒生长的过程是否存在。大多数与上述扩散控制长大模型相吻合的长大速率定量实验观测结果都是针对大颗粒的情况，常常是在微米尺度范围内（Aaronson 等，1970；Doherty，1982）。

4.5.3　广义成核理论的集团动力学处理

在 4.5.1.1 节中已经指出，Becker-Döring 所作的集团动力学处理基于平衡集团分布函数可由式（4-24）和（4-18）定义这一假设。即使经典成核理论所得出的结论在低过饱和度和大微粒尺寸下应该趋于可靠，但仍然有一些不足之处（Binder，1980；Gunton 等，

1983)。

· p. 255 ·

例如，对小尺寸集团，式 (4-18) 中的表面自由能应包含一项与集团尺寸相关的项作为对平界面宏观平衡自由能的修正。而且，将微粒形成自由能分为体积项和表面能项的作法也值得商榷。为弥补其中某些不足，已有一些研究工作尝试对集团进行更精确的描述，包括考虑不同集团尺寸和形状（如 Binder 和 Stauffer，1976；Stauffer，1979），还有的工作尝试导出比式 (4-24) 给出的集团平衡分布更接近实际的分布。像经典成核理论一样，这一分布是根据最近发展的集团动力学理论来计算集团形成速率的重要物理量，其实，这些理论也只是 Becker-Döring 理论的推广（Binder 和 Stauffer，1976；Penrose 和 Lebowitz，1979；对某些进展的一般介绍请参见 Gunton 等，1983)。

不过，Becker-Döring 理论局限于用单体凝结或蒸发来描述集团生长或收缩的微观过程。与此不同，Binder 及其合作者在他们的广义成核理论中从更一般的集团凝结或集团分裂机制来考虑集团尺寸分布函数 $f(i,t)$ 随时间的演化，即在单一集团反应步骤中也允许 i 体（$i=2,3,\ldots\ldots$）凝结到已有的集团或从中分离出来（如 Binder，1977；Mirold 和 Binder，1977)。由此，$f(i,t)$ 的时间演化动力学方程中含有四个不同的项

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}f(i,t)=\sum_{i'=1}^{\infty}\alpha_{i+i',i'}f(i+i',t)-\frac{1}{2}\sum_{i'=1}^{i-1}\alpha_{i,i'}f(i,t)+\frac{1}{2}\sum_{i'=1}^{i-1}\beta_{i-i',i'}f(i',t)f(i-i',t)$$
$$-\sum_{i'=1}^{\infty}\beta_{i,i'}f(i,t)f(i',t) \tag{4-48}$$

第一项表示因分裂反应 $(i+i')\rightarrow(i,i')$ 导致 i 体数目增加，它与尺寸为 $(i+i')$ 的集团数目通量 $f(i+i',t)$ 成正比，比例系数 $\alpha_{i+i',i}$ 为速率常数。第二项表示因分裂反应 $i\rightarrow(i-i',i')$ 逆向进行导致 i 体数目减少，尺寸为 $(i-i')$ 和 i' 的集团凝结导致 i 体数目进一步增加（第三项)，而这些 i 体的一部分又会因 i 体和 i' 体间凝结反应而消失(第四项)。很显然，$i'=1$ 对应的单体蒸发和凝结过程已包括在式 (4-48) 之中，注意到这一过程就是 Becker-Döring 理论假定的集团形成速率控制步骤。

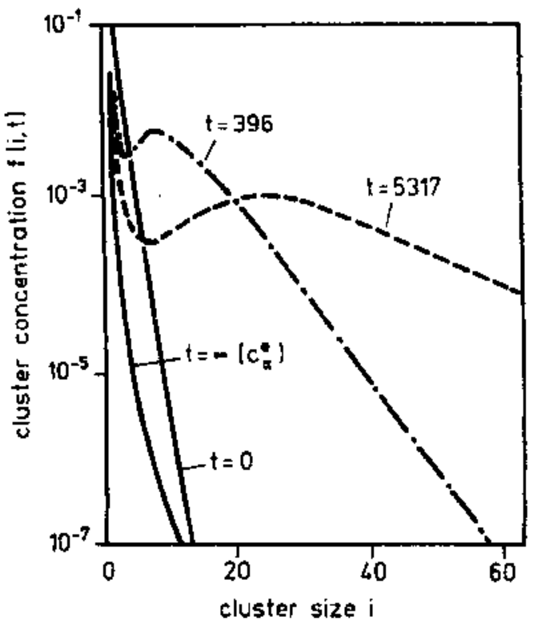


图 4-29 对式 (4-48) 和式 (4-49) 进行数值计算求得的不同时效时间下的集团尺寸分布（据 Binder 和 Stauffer，1976)

同样，如果像经典成核那样［参见 4.5.1.1 节和式 (4-25)］，假设分裂和凝结过程满足精细平衡条件，则式 (4-48) 中的速率常数 α 和 β 就可以由单一的速率常数 W 代替，即

$$W(i,i')\equiv\alpha_{i+i',i}C(i+i')=\beta_{i,i'}C(i)C(i') \tag{4-49}$$

这里 $C(i)$ 同样表示与介稳态基体保持平衡的集团浓度。

借助于式 (4-49) 对式 (4-48) 进行数值

积分即可求得集团浓度随时间的演化。不过，这样作首先必须知道最初的集团分布 $f(i, t=0)$ 及反应速率常数 $W(i, i')$ 和 $C(i)$。而对于相分离合金这些常数通常是未知的，因而阻碍了将广义成核理论与成核动力学实验结果进行比较。

• p. 256 •

虽然如此，对这些未知量进行合理赋值后动力学方程的解深刻地揭示了集团形成和长大的动力学过程，尽管它尚是定性的。如图 4-29 所示，初始时（$t=0$）单调下降的集团尺寸分布在中期于某一尺寸处出现了一极小值，它大约与经典成核理论的临界核心相对应。

图中示出 $f(i, t)$ 极大值区域分布较宽（这一极大值事实上在 Becker-Döring 成核理论给出的对应曲线上是不存在的，参见图 4-24），以及极大值随时间向大尺度方向移动等现象，这些都源于那些早期成核颗粒已经在不断长大。当 $t\to\infty$ 时系统达到平衡。此时成分为 c_β^e 的平衡沉淀相集团（$i\to\infty$）分布在成分为 c_α^e 的基体之中，而基体内仍含有图 4-29 所示的平衡分布小集团。

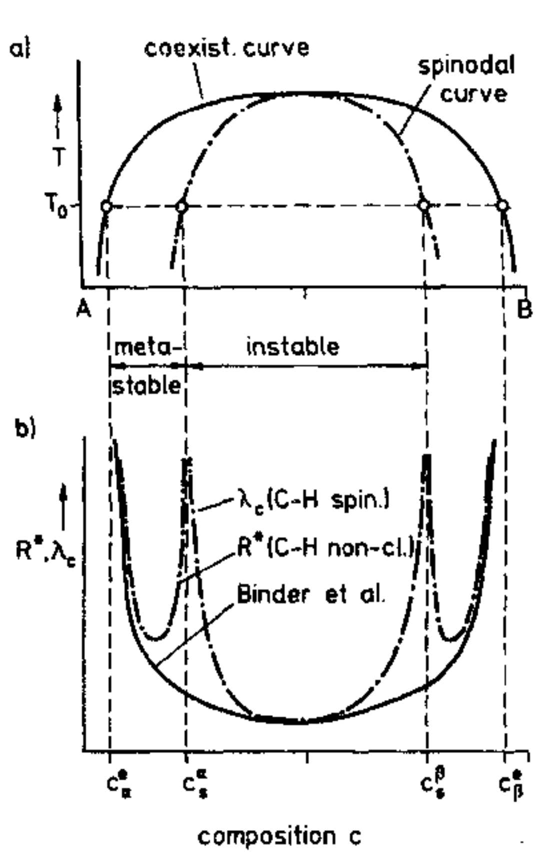
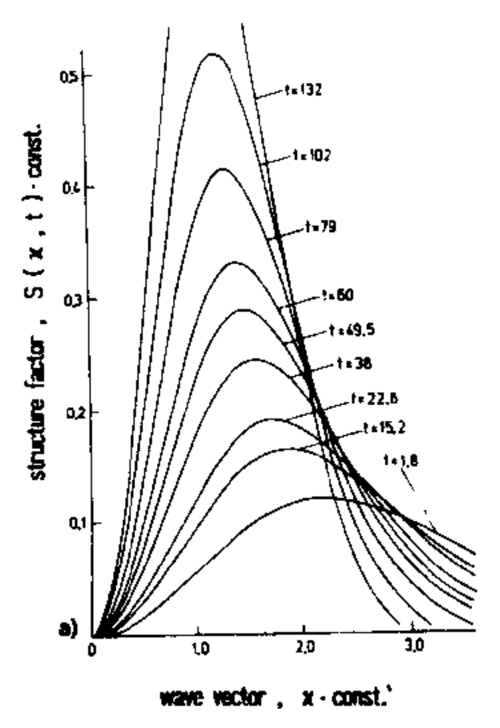


图 4-30 a）具有对称混溶隙的二元合金相图示意。b）当合金在温度为 T_0 下分解时根据非经典 Cahn-Hilliard 成核理论（C-H non-cl.）和 Cahn-Hilliard 失稳分解理论（C-H spin.）求得的核心临界半径 R^* 和临界涨落波长 λ^* 随合金成分的变化。从介稳区一侧或失稳区一侧接近失稳临界成分 c_s^α 都导致 R^* 或 λ^* 的发散。相反，Binder 及其合作者的广义成核理论得出的临界集团尺寸随成分增加而稳定地减小直至与热涨落波长相比拟。通过失稳临界点时无奇异性

图 4-29 中由广义成核理论给出的 $f(i,t)$ 曲线其定性特征得到计算机模拟的进一步证实（参见 4.5.6）。模拟表明在相分离早期成核和长大作为伴随过程同时进行。因此，对大多数相分离固体，将成核和长大作为在时间上先后发生的两个单一过程进行实验研究是不可能的。除非对实验进行精心设计，通常情况下由实验来对经典成核或非经典成核理论（参见 4.5.1.1 节到 4.5.1.3 节）或生长理论（参见 4.5.2 节）所预言的动力学规律进行实验检验也是不可能的。更详细的说明将在 4.7.4 节给出。

Binder 及其合作者建立的成核理论其所谓广义性体现在如下事实上，在 4.2.3 节所阐述的框架内这一理论包括了介稳态区成核（4.5.1.4 节）及向两相区内失稳区失稳分解机制（4.5.4 节）的转变。所以当从两相区的介稳区（“成核”）或失稳区（“失稳分解”）向失稳线趋近时，Cahn-Hilliard 的非经典成核理论和失稳分解理论固有的缺陷，即核心临界半径 R^* 和临界涨落波长 λ^* 在失稳临界点处出现人为奇异性，将不再存在（图 4-



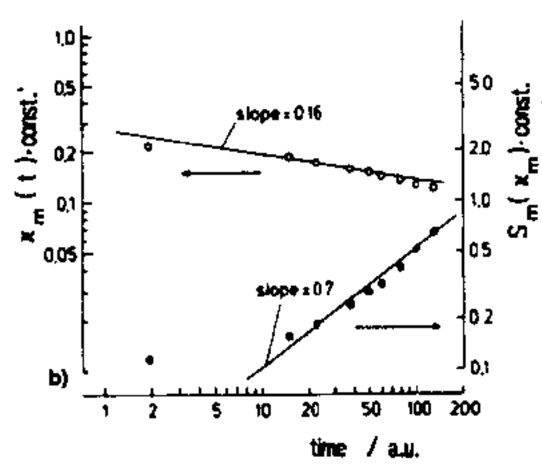


图 4-31 对三维 Ising 模型 ($c_0=0.1$, $T/T_c=0.6$), 由 Binder 及其合作者提出的广义成核理论给出的 (a) 结构函数 S (κ, t) 和 (b) 它的峰高 S_m 与峰位 κ_m 随时间的演化（据 Binder 等，1978）

30)。跨越失稳临界点时临界集团尺寸将不断减小直至与典型热涨落相关长度相比拟 (Binder 等，1978)。因此在通过介稳态区和失稳区的边界时将不再存在分解机制和动力学的不连续性。

• p. 257 •

从实验角度来看，要想利用直接成像技术 (FIM，HREM) 在相分离最初阶段获取集团尺寸分布随时间演化的具有统计显著性的信息十分困难和耗时 [Xiao (1989) 利用 HREM 对二元 Ni—Al 合金进行了尝试]。不过，这一信息却包含在小角散射技术如 SAXS 和 SANS 所获得的结构函数 $S(\kappa,t)$之中（参见 4.3.1.2 节)。Binder 等 (1978) 根据他们的集团动力学模型计算了 $S(\kappa,t)$随时间的演化。为此目的必须对集团原本很复杂的尺寸分布函数的形状，集团本身形貌和成分分布等等进行极其粗糙的近似，并作一些简单假设。因此所得的 $S(\kappa,t)$本质上是定性的，并不能与实验测得的结构函数进行定量比较。

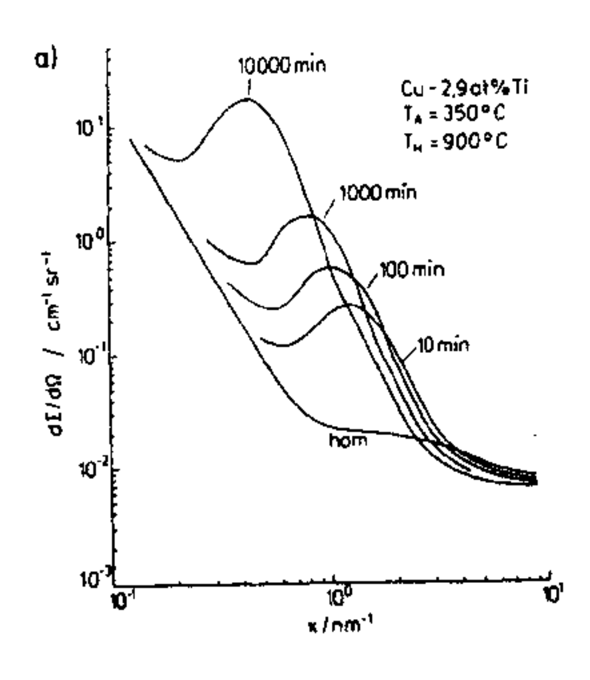
如图 4-31a 所示，S (κ, t) 将演化成一单峰结构，其高度 $S_m \equiv S$ (κ_m) 随集团体积分数增加而增加，其位置则向小 κ 值方向移动，反映出集团尺寸分布随时间不断粗化。图 4-31b 示出峰高 S_m ($\kappa \equiv \kappa_m$) 和峰位 κ_m 随时间的变化。虽然在图 4-31 (a) 和 4-31 (b) 所示的‘时效时区’内 κ_m 的移动或许相当好地满足幂律

$$\kappa_m(t) \propto t^{-1/6} \qquad (4\text{-}50)$$

但在双对数坐标系中所示曲线具有某种程度的弯曲。

即使将图 4-31 (a) 和 4-31 (b) 所示的时间标度转换为真实时间并不现实，但 Cu-2.9at.%Ti 合金在 T_H 下均匀化后淬入 350℃等温时效处理所实验测得的 SANS 曲线[图 4-32 (a)]，以及相关的 S_m (t) $\propto d\Sigma^m$ (t) $/d\Omega$ [参见式 (4-17)] 和 κ_m (t) 曲线 [图4-32 (b)] 与广义成核理论预言定性一致 (Eckerlebe 等，1986)。

•p. 258•



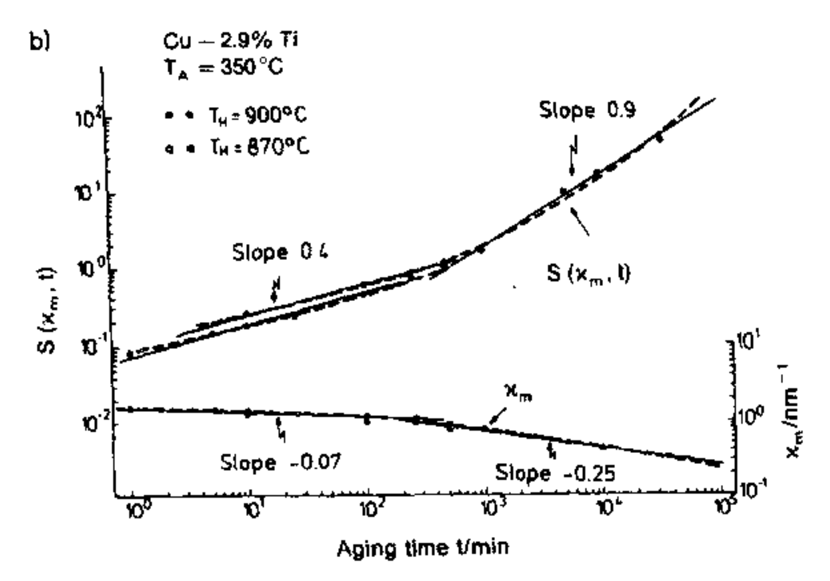


图4-32 Cu-2.9at.%Ti 单晶在350℃时效时（a）结构函数（SANS 实验）随时间的演化。（b）结构函数的峰高 S_m （t） $\propto d\Sigma^m$ （t） /dΩ 和峰位 κ_m （t） 随时间的演化（据 Eckerlebe 等，1986）

4.5.4 失稳理论

已在4.2.3节中指出，非局域化的、空间上扩展的溶质富集涨落最终形成稳定第二相的时间演化进程由失稳理论来处理。Binder 在本卷的第7章对失稳理论的基本概念及其最近的发展作了全面讨论。因此，我们只局限于对这些理论中可由实验检验的主要结果作一概述。虽然通常情况下并没有充分证据，但是在材料科学研究中有些结果常常被用来作为判别相分离是失稳分解或成核长大机制的判据。

失稳分解连续介质模型基于非均匀二元合金的自由能构造，如4.5.1.4节所述［式(4-36)］。在这一模型中，Cahn 和 Hilliard (1959) 导出了下列位置 $\boldsymbol{r}$ 处成分 c ($\boldsymbol{r}$, t) 随时

间变化的（线性化）扩散方程

$$\frac{\partial c(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\frac{M}{n_v}\nabla^2\left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0}-2\eta^2 Y\right)c(\boldsymbol{r},t)-2K^*\nabla^4 c(\boldsymbol{r},t)\right] \tag{4-51}$$

因为单位体积原子数目 n_v 表述的物理意义要求微分只能针对组元B浓度、原子迁移率 M 与交互扩散系数 $\tilde{D}$ 可由下式联系起来：

$$M\equiv\tilde{D}n_v/\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0} \tag{4-52}$$

式（4-51）中的其它符号在4.5.1.4节中已作定义。

由于 M 总为正，$\tilde{D}$ 与 $\partial^2 f/\partial c^2$同号，因此在失稳区内应为负（4.2.2节），导致溶质原子“上坡扩散”[参见图4-6（b）]。

作为更一般化非线性扩散方程的线性化处理只有在成分涨落幅度 $c(r)-c_0$很小以及 M 和 $(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c_0}$与成分无关时方为有效。这些近似使得Cahn-Hilliard 理论（CH 理论）本质上只能应用于相分离的早期。

•p. 259•

将原子浓度分布 c（r，t）展开成傅里叶级数后式（4-51）可以写成

$$\frac{\partial A(\kappa)}{\partial t}=R(\kappa)A(\kappa) \tag{4-53}$$

如果成分涨落波长为 λ，则波数为 $k=2\pi/\lambda$ 的傅里叶分量振幅为

$$A(\kappa)=\int[c(\boldsymbol{r})-c_0]\exp\{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\boldsymbol{r}\}d\boldsymbol{r} \tag{4-54}$$

对每一 $A(\kappa,t)$ 式（4-51）有解

$$A(\kappa,t)=A(\kappa,0)\exp\{R(\kappa)t\} \tag{4-55}$$

式中，$A(\kappa,0)$是波数为 κ 的傅里叶分量初始振幅。所谓的“放大因子”R（κ）定义为

$$R(\kappa)=\frac{M}{n_v}\nabla^2\left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0}+2\eta^2 Y\right)c(\boldsymbol{r},t)-2K^*\nabla^4 c(\boldsymbol{r},t)\right] \tag{4-56}$$

根据式（4-16），（4-54）和（4-55），结构函数 S（κ，t）或时间 t 时相关的小角散射强度[式（4-17）]就是

$$S(\kappa,t)=S(\kappa,0)\exp\{2R(\kappa)t\} \tag{4-57}$$

式中，$S(\kappa,0)$ 为在均匀化温度下系统的等时结构函数。

•p. 260•

因为在失稳区域 $(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c_0}$为负，对任一给定 $(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c_0}$值，涨落波数 κ 满足

$$\kappa^2<\kappa_c^2=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0}-2\eta^2 Y\right)/2K^* \tag{4-58a}$$

或者涨落波长 λ 大于 λ_c

$$\lambda_c^2=4\pi\kappa^*\bigg/\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0}-2\eta^2 Y\right) \tag{4-58b}$$

时 $R(\kappa)$ 均为正。因此波长 $\lambda>\lambda_c$ 的长波涨落将随时间按指数放大而短波涨落将随时效时间而衰减。在 $\lambda_m=\sqrt{2}\lambda_c$ 处 $R(\lambda)$ 达到最大值，波长为 λ_m 的涨落将获得最快放大。接近共格失稳曲线时，式（4-58b）的分母将趋近于零（参见4.5.3节），临界波长 λ_c 按与临界半径 R^* 类似的方式（图4-30）发散。可以发现，线性失稳分解理论和线性非经典理论

(4.5.1.4节)都预言当系统分别从两侧跨越失稳线时分解动力学出现突变式变化。这一结论促使相当多的实验研究工作根据介稳态和非稳态区之间在动力学上的差别来确定系统的失稳线。

根据结构函数(式(4-57),这里已假定为各向同性)或SAS强度随时间的演化规律,$\kappa<\kappa_c$ 时应有 $S(\kappa,t)$ 随时间按指数增长,其峰值位于与时间无关的位置 $\kappa_m=\kappa_c/\sqrt{2}$。其次,所有不同时间的 $S(\kappa)$ 曲线应在共同交汇点 κ_c 交汇。

对于淬入混溶隙深处的二元合金、氧化物及玻璃,线性CH-理论的预言并未得到大多数SAXS或SANS研究工作的证实。350℃下等温时效的Cu-2.9at.%Ti合金即为一例。如图4-32b所示,我们发现结构函数的峰值位置并非与时间无关,而是向低 κ 区移动了很多,这是由于集团系统的自发粗化所致,事实上峰值位置常常被认为等同于平均集团间距 $\bar{l}\left(\bar{l}\approx\frac{2\pi}{\kappa_m}=\lambda_m\right)$。而且既未看到任何 κ_c 处共同交汇(图4-32a),也未看到 $S(\kappa,t)$ 随时间按指数规律增长(图4-33)。

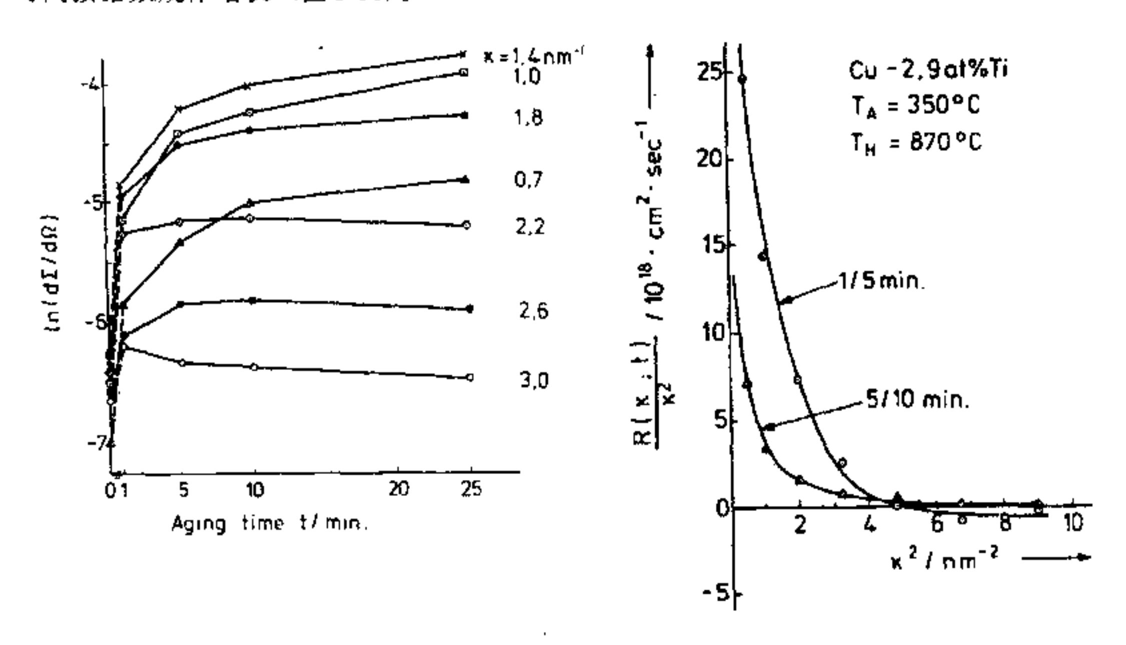


图4-33 Cu-2.9at.%Ti合金在350℃时效时对应不同波数 κ 的 $d\Sigma/d\Omega$ 随时间变化(Eckerlebe等,1986)

图4-34 在两个不同时间时测得的 $R(\kappa,t)/\kappa^2$ 随 κ^2 的变化(Eckerlebe等,1986)

由式(4-56)和(4-57)可知,将

$$R(\kappa)/\kappa^2=(1/2\kappa^2)\frac{\partial}{\partial t}\ln[S(\kappa,t)/S(\kappa,0)] \tag{4-59}$$

·p.261·

对 κ^2 作图应该得到一条直线,在 κ_c 处恒有 $R(\kappa_c)\equiv0$。而实际上合金(如图4-34)和玻璃(Neilson,1969)系统实验观测到高 κ 段明显弯曲。Cook(1970)将这种弯曲归结为在原始CH理论中未加考虑的随机热致成分涨落所致。然而,即使在线性化理论中考虑热涨落,所得到的Cahn-Hilliard-Cook(CHC)失稳分解理论也只是对某些系统相分离早期阶段才有效(Langer,1973;Gunton,1984),这些系统的相互作用区域明显大于最近邻

距离，即这些系统在本质上差不多都适用于平均场理论，如高聚混合物。金属合金、氧化物和玻璃不属于此类。事实上，对一些高聚混合物系统分解动力学的研究结果与 Cahn, Hilliard 和 Cook 的线性化失稳理论相一致（如 Okada 和 Han，1986），部分结果列于表4-1（详情参见 Gunton 等，1983；Binder，本卷第7章）。与此相反，除了最近对 Mn-33at.%Cu 合金相分离动力学的 SANS 研究（Gaulin 等，1987）之外，表4-1所列的所有金属合金或氧化物几乎肯定已淬入到失稳区内，而随后所进行的散射实验无一支持 CHC 线性化理论。Mn-33at.%Cu 合金短时间时效（450℃下时效65s 和210s）后测得的 SANS 曲线可能与 CHC 结构函数相符合，其 κ_m 在这段时间内确与时间无关。由此曾肯定 Mn-33at.%Cu 合金相分离服从失稳分解模式，其动力学满足 CHC 理论（Gaulin 等，1987）。不过，淬火态试样的 $S(\kappa)$ 已经存在一峰值，其位置 κ_m 事实上比后续退火态试样的峰位还低。这表明试样在淬火过程中因淬火速率不够已经发生了相分离。正如 Hoyt 等（1989a）广泛讨论过的，这种情况下 κ_m 在最初阶段可能的确与时间无关，从而使 CHC 线性化近似实验验证覆盖上了一层假相。

在平均场理论的框架之中失稳曲线明确定义在 $\partial^2 f/\partial c^2$ 为零的拐点处（4.2.2节）。因此很容易将单相固溶体的热力学数据推广至（'平均场的'）失稳区内（Hilliard，1970）。但是，因为不管是金属合金，还是玻璃或氧化物混合物都不是具有均匀平均场行为的系统，他们之中不存在唯一可定义的失稳曲线（参见 Binder，本卷第7章7.2.5节）。因此，目前原则上还无理论上可靠的方法来判断金属的、玻璃的或氧化物固体是否已经淬入到合金混溶隙的介稳态区或非稳态区内。在这种意义上，目前已为 SAXS 或 SANS 所研究过和被报道过将进行失稳分解（表4-1）的任一金属合金、玻璃或氧化物混合系统是否真的是淬入到相图的失稳区内并进行相分离都值得怀疑。不过，广泛的 SAXS 和 SANS 研究工作，特别是对 Al—Zn 合金和 Fe—Cr 合金的研究（表4-1）的确没有任何证据表明在合金初始过饱和度变化时 $S(\kappa, t)$ 曲线随时间演化发生了突变。尤其是对 Al—Zn 合金，研究工作（Simon 等，1984）表明集团形成速率随过饱和度提高而迅速增加，即合金淬入越深，κ_m 和 S_m 越大。

·p. 262·

表4-1 一些小角散射实验

有时结合其它形貌研究的微观分析手段·主要是为了

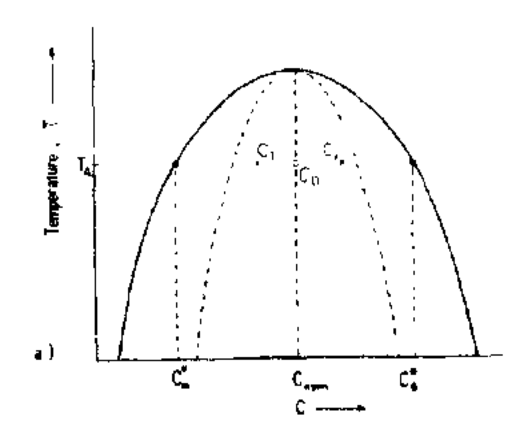
研究失稳分解过程。如无注明，合金成分单位是 at.%（N.d.表示待定）

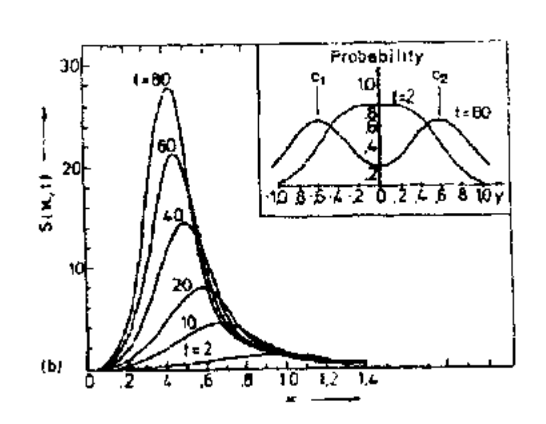
分解固体	实验手段	两相显微组织形貌	研究者
金属合金			
Al-4wt.%Cu	SAXS	调制结构	Naudon 等，1976
Al-22%Zn	SAXS		Gerold 和 Merz，1967
Al-22%Zn	SAXS，TEM	调制结构	Agarwal 和 Herman，1973
Al-20.7—49.1%Zn	SAXS		Bonfiglioli 和 Guinier，1966
Al-5.3—6.8%Zn	SANS	GP 区	Hennion 等，1982
Al-5.3—12.1%Zn	SANS，TEM		Guyot 和 Simon，1982 Simon 和 Guyot，1984
Al-22%Zn-0.1%Mg	SAXS，TEM	在早期为相连的球状集团； 在后期为规则板片状结构	Forouhi 和 de Fontaine，1987
Al-12—32%Zn	SAXS（同步辐射）		Hoyt 等，1989a，b

续表4-1

分解固体	实验手段	两相显微组织形貌	研究者
Al-2.4%Zn-1.3%Mg	SANS		Blaschke 等，1982，1983
Al-3.8—9%Li，添加 Cu，Mn	SANS	N.d.	Pike 等，1989
Au-60%Pt	SANS		Singhal 等，1978
Fe-28%Cr-10%Co	SANS，TEM，AFIM	"海绵"状结构	Miller 等，1985
Fe-34%Cr	SANS	N.d.	Katano 和 Iizumi，1984
Fe-29.5%Cr-12.5%Co	异常 SAXS（同步辐射源）	N.d.	Simon 和 Lyon，1989
Fe-52%Cr	SANS	N.d.	La Salleh 和 Schwartz，1984
Fe-20—60%Cr	SANS	N.d.	Furusaka 等，1986
Cu-2.9%Ti	SANS，TEM	调制结构	Eckerlebe 等，1986
CuNiFe	SANS	调制结构	Aalders 等，1984
CuNiFe	SANS，TEM，AFIM	斑纹结构	Wagner 等，1984
CuNiFe	异常 SAXS（同步辐射源）	N.d.	Lyon 和 Simon，1987
Cu-2%Co	SANS	N.d.	Steiner 等，1983
Mn-25—52%Cu	SANS（积分强度分析）	N.d.	Vintaykin 等，1979
Mn-33%Cu	SANS	N.d.	Gaulin 等，1987
Ni-13%Al	SANS	各向异性集团化	Beddoe 等，1984
Ni-12.5%Si	SANS，SAXS，TEM（"边带"）	调制结构	Polat 等，1986，1989
Ni-11.5%Ti	SANS，TEM	调制结构	Cerri 等，1987
玻璃，氧化物[a]			
B_2O_3-（15wt.%PbO-5wt.%Al_2O_3）（准二元系统）	SAXS		Craievich，1975 Acuna 和 Craievich，1979 Craievich 和 Olivieri，1981
B_2O_3-（27wt.%PbO-9wt.%Al_2O_3）	SAXS（同步辐射源）		Craievich 等，1986
石英玻璃	SANS	由富 SiO_2 相和富 B_2O_3 碱性氧化物相组成的"海绵状"结构	Wiltzius 等，1987
SiO_2-13mole%Na_2O	SAXS，TEM	"海绵状"结构	Neilson，1969
TiO_2-（20—80mol%）SnO_2	SAXS，TEM，X 射线衍射（"边带"分析）	沿［001］的层状调制	Park 等，1976
高聚混合物			
perdeuterated 和 protonated 的 1,4－polybutadiene 的临界混合物	光散射		Wiltzius 等，1988 Bates 和 Wiltzius，1989
polybutadiene 和 styrene－butadiene 的共聚混合物			Izumitani 和 Hashimoto，1985
polystyrene-polyvinylmethylether（PS-PVME）	光散射		Sato 和 Han，1988，Snyder 等，1983a，1983b， Hashimoto 等，1986a，1986b， Okada 和 Han，1986

a 截止到1978年的有关氧化物和玻璃系统的全面评述请参见 Jantzen 和 Herman（1978）。





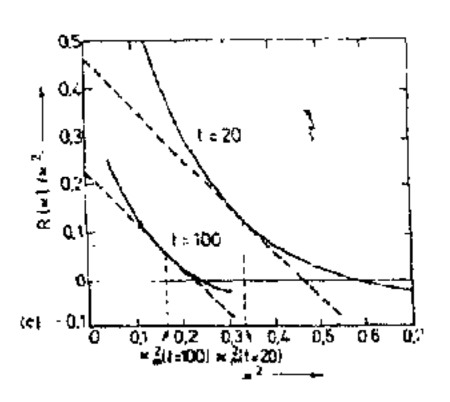


图4-35 (a) 具有以 c_{sym} 为中心的对称混溶隙的二元合金相图。(b) 成分为 c_{sym} 的合金淬入到 T_A 并在此时效时结构函数随时间的演化。插图显示了两不同时间成分分布函数。在 $t=80$ 时成分分别为 c_1 和 c_2 或 y_1 和 y_2 的两相已清晰可辨，无量纲单位，其中 $y_1=\frac{c_1-c_{sym}}{c^e_\alpha-c_{sym}}$，$y_2=\frac{c_2-c_{sym}}{c^e_\beta-c_{sym}}$。(c) 根据 LBM 理论由式 (4-59) 从 (b) 求得的 $R(\kappa, t)/\kappa^2$ 随 κ^2 的变化。LBM 理论结果与实验结果定性上符合得很好，如图4-34所示（据 Langer 等，1975）

·p. 263·

de Fontaine (1972, 1973) 和 Morral (1971) 为将失稳分解的 Cahn-Hilliard 理论扩展到三元和多元系统作了详尽的工作。据我们所知，这些扩展理论的结论尚有待实验工作的验证，主要的困难可能在于确定三元合金的偏结构函数（参见4.3.1.2节）。

如4.2.3节所述，构造一个包容成核生长和失稳分解的“统一”理论也可以从失稳理论开始。Langer, Bar-On 和 Miller (1975) 的统计模型对此作了尝试，这一模型加进了为 CH 理论所忽略了的热涨落和非线性项。失稳分解的 LBM 非线性理论也解释了相分离的后期行为，虽然尚不能扩展到粗化阶段。如果忽略共格应变项，这一理论将结构函数的动力学演化方程近似地写为

·p. 264·

$$\frac{dS(\kappa,t)}{dt}=-2\frac{M}{n_v}\kappa^2\left[\left(K^*\kappa^2+\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\bigg|_{c_0}\right)S(\kappa)+A^*(t)\right]+2\frac{M}{n_v}kT\kappa^2 \qquad (4\text{-}60)$$

在作了一定近似之后，非线性效应和热涨落分别包含在项 A^* (t) 和最后一项中。设 A^* (t) $=0$就得到CHC理论对应的运动方程，而如果忽略涨落项则回复到原始线性CH理论的式（4-57）。Langer 等（1975）发展了一个求解式（4-60）的计算方法。这一方法要求引入几条近似，例如对 f (c) 和 M 所作的近似，这不可避免地使得LBM理论存在根本的缺陷。然而，就所获得的 S (κ, t) 随时间演化特征而言，LBM理论给出的结果（图4-35）同实验结果［如图4-32（a）和4-34］和Monte Carlo模拟（4.5.6节和图4-41）符合得相当好。

Furusaka 等（1986）最近在Fe-（20，30，40，60）at.%Cr合金相分离研究中比较了实验测得的 S (κ, t) 曲线和LBM理论导得的式（4-60）。只要将 kT/K^*，MK^* 和 A^*/K^* 分别当作独立的拟合参数处理，式（4-60）可以与515℃时效较短时间的Fe-40at.%Cr合金实验数据吻合得相当好。一方面，因为与LBM失稳分解理论很好吻合，另一方面，这一特定合金被认为位于（平均场）失稳区域内，由此判定Fe-40at.%合金是一‘失稳合金’。

•p. 265•

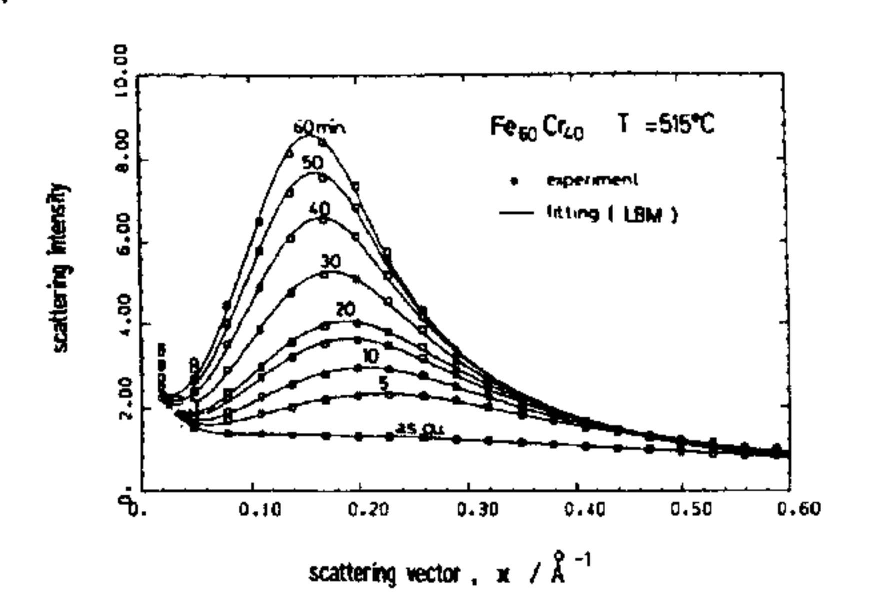


图4-36 Fe-40at.%Cr合金在515℃时效时结构函数（SANS强度）随时间的演化。实线为根据三个独立拟合参数来拟合LBM理论所求得的结果（据Furusaka等，1986）

最近，通过导出三个线性无关的偏结构函数随时间演化行为（参见4.3.1.2节），Langer（1973）就二元合金发展的失稳分解非线性理论已被扩展至三元系统（Hoyt，1989），只是目前尚缺乏对相关动力学结果的实验验证。

4.5.5 “失稳合金”定义的原则 “失稳合金”的形貌

根据前节的论述可知，从热力学角度难于或者甚至不可能确定一个合金、玻璃或氧化物系统是否确实淬入到了混溶隙的失稳区域内并的确在此时效处理。而且，这些失稳理论都难于实际把握，对大多数固溶体混合物而言这些理论给出的动力学方程所包含参数

都是未知的。所以，就像非经典成核理论一样，这些描述“失稳合金”相分离动力学的理论模型对第一线工作的冶金工程师来说价值不大。

·p. 266·

由于存在这些问题，到目前为止材料科学家尚只能应用形貌判据来定义所谓的“失稳合金”。这些判据只是简单地源于线性失稳 CH 理论对失稳分解固体混合物形貌演化的预测。

大多数晶态固溶体的晶格参数都随成分而变化，从而导致共格应变。包含在式（4-51）中的应变能 $f_{el}=\eta^2Y(c-c_0)^2$降低了相分离的驱动力。这一效应使得原来的化学（平均场定义）失稳线拐点向低温方向移动，构造了共格失稳曲线（式（4-58））。参数 Y 是不同取向弹性常数的组合（参见4.2.4节），如果它与晶体学取向有关，f_{el}也将变成各向异性的，使得共格失稳曲线的拐点也随晶体学取向而变化。这一现象在四方的 TiO_2-SnO_2 氧化物系统中变得特别明显（Park 等，1976），这里 f_{el}对沿［001］方向的成分波

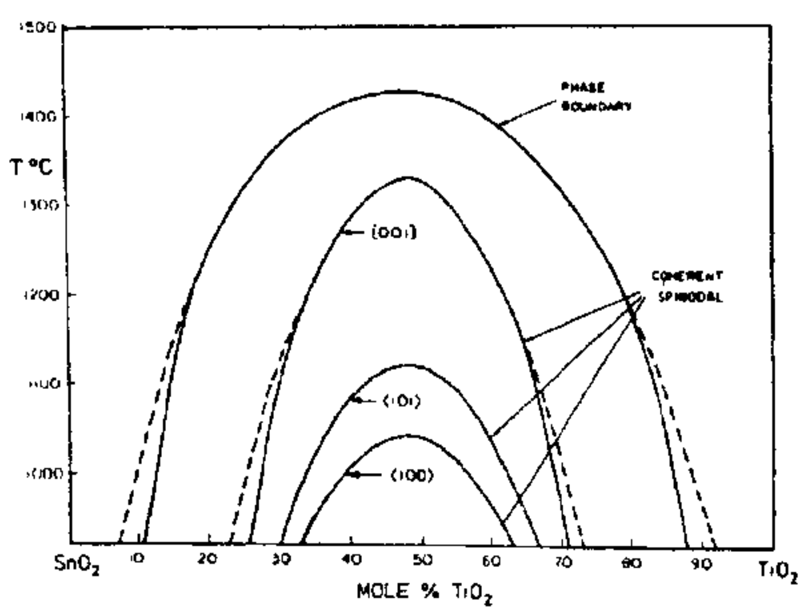


图4-37 弹性各向异性的四方 TiO_2-SnO_2系统的相图和分别针对〈001〉、〈101〉、〈100〉方向成分波而言的失稳曲线，这里失稳线是按规则溶液模型计算的（据 Park 等，1976）

最小，而对［100］和［010］方向的成分波却较大。因此，共格失稳曲线最终分裂为沿［001］、〈010〉和〈100〉方向的三个分支（图4-37）。结果是富 SnO_2相调制优先沿［001］方向形成，导致时效后期形成层状结构（图4-38）。对大多数立方金属合金，弹性各向异性参数 A（4.2.4ii 节）为正，使得沿弹性软化方向〈100〉f_{el}为最小。根据 CH 理论应是沿三个〈100〉方向的增长速率最高，从而形成常常观测到的调制沉淀显微组织（表4-2，图4-18，图4-19b）。而象诸如高聚物、玻璃以及 Fe—Cr 和 Fe—Cr—Co 合金等各向同性材料，结构调制并不呈现任何择优取向。最终形成的显微组织呈现“海绵状”形态，有时也呈现“斑纹状”或“互联”沉淀相组织（如图4-16，4-19c，4-20）。基于这些事实，冶金学家通常将呈现或层状、或调制型或互联型沉淀相显微组织的两相合金称之为“失稳合金”。更有甚者有时就依据两相合金的形貌来确定失稳线之所在。这可以由图4-39得到说明，此图显示一铸态双向不锈钢在350℃和450℃回火时发生了相分离，析出富 Cr 的铁素体相并伴

随脆性的出现（Auger 等，1989）。增加铁素体 Fe—Ni—Cr 固溶体合金 Cr 的含量将导致回火过程中富 Cr 的 α′沉淀相析出。因为此时 CTEM 观测到 α′沉淀相为单一的颗粒形态，所以就断言相分离机制是成核长大。而进一步将 Cr 含量增加到 25wt. %，在400℃回火得到“海绵状”显微组织，其形成机制就被归结为失稳分解。很自然地，两类显微组织的分界线就变成了失稳线（图4-39）。

·p. 267·

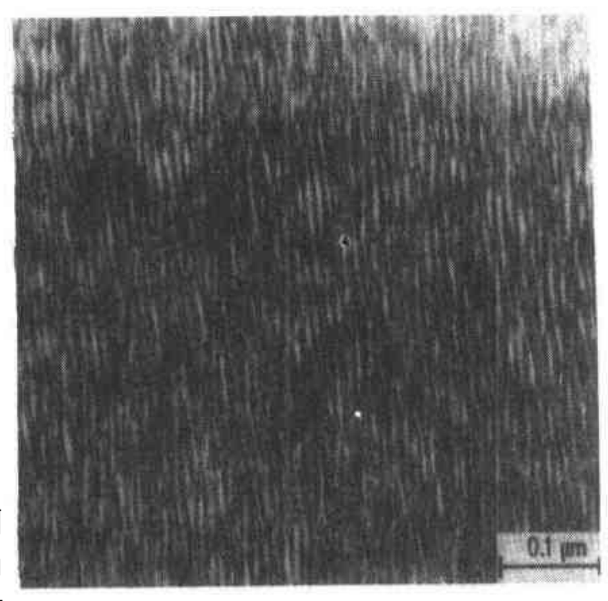


图4-38　等摩尔比的 TiO_2-SnO_2 系统的 CTEM 照片。在900℃时效60分钟后系统形成由富 TiO_2 和富 SnO_2 层交替组成的层状结构（据 Park 等，1976）

然而，必须指出的是，互联或者是调制型结构只是表征了相分离反应后期的两相显微组织（如图4-18）。即使根据 CH 理论已广为认同这类显微组织是经失稳分解产生，其真正形成机制或许根本不同。有例为证，对于一成核密度很高的系统，每一单一核心都被溶质贫化区所包围，无法进行成核，此时核心强烈的弹性交互作用也将导致规则排列沉淀相形成，即形成调制结构（Ardell 等，1966；Doi 等，1984，1988；Doi 和 Miyazaki，1986）。而另一方面，研究发现 Cu—Ni—Fe 合金在最初形成的互联显微组织到后期却分裂成相互分离的片状结构（Piller 等，1984）。因此，相分离后期的显微组织特征既不足以用来推断早期相分离模式，也不能据此定义“失稳合金”。究竟什么是失稳合金仍然有待解决。真正明确地解决这一问题的途径在于借助微观分析技术确证成分波的振幅随时间而连续增加直至形成的第二相最后达到其平衡成分。这种实验确证工作难度很大。据我们所知，到明确为止，只是借助于分析场离子显微术对 Fe—Co—Cr 合金（图4-16，4-17）、AlNiCo 永磁合金（Hutten 和 Haasen，1984）和 Fe—Cr 合金（Brenner 等，1984）三类系统的相分离及借助于核磁共振对 Polystyrene-polyvinylmethylether（PS—PVME）的相分离（Nishi 等，1975）完成了这一确证工作。

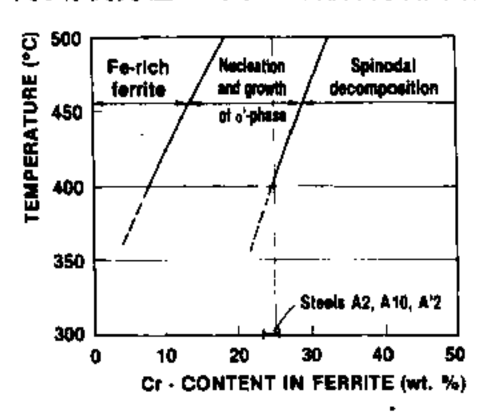


图4-39　由显微组织观测得到的 Fe—Ni—Cr 铁素体相相界与 Cr 含量的关系（据 Auger 等，1989）

·p. 268·

已在4.2.3节中提到，无论相分离是按照成核长大还是失稳分解进行，其内在微观机制都是溶剂和溶质原子的扩散。在此意义上并非一定要分清这两种不同的分解模式，“失稳合金”本质上只不过是一个术语。有很多工作都试图发展包含两种模式的“统一理论”，反映的也正是这一点。

从实际应用角度而言，幸运的是所有工业上应用的两相合金其显微组织都对应于相分离后期。因此，冶金工程师实际上并不关心相分离的早期发生了什么，他们感兴趣的是后期沉淀相显微组织的长大和粗化规律。这将是4.6节和4.7节的主题。

表4-2　对具有“失稳沉淀相显微组织”的相分离固体所进行的TEM和AFIM研究

（除非另有注明，否则浓度单位均为 at. %）

分解固体	实验手段	两相显微组织形貌	研究者
金属合金			
Al-4wt.%Cu	TEM（‘边带’）	调制结构	Rioja 和 Laughlin，1977
Al-(2.4~3%)Li	HREM X射线衍射		Radmilovic 等，1989
$Cu_{3-x}Mn_xAl$	TEM（‘边带’）	调制结构；后期为 Cu_2MnAl 和 Cu_3Al 片	Bouchard 和 Thomas，1975
Cu-(1.5~5.2wt.%)Ti	TEM（‘卫星峰分析’）	调制结构	Laughlin 和 Cahn，1975
Cu-2.7%Ti	AFIM	调制结构	Biehl 和 Wagner，1982
Ni-12%Ti	AFIM	调制结构	Grune，1988
Ni-29%Cu-21%Pd	TEM	调制结构	Murata 和 Iwama，1981
Ni基高温合金	AFIM	γ—相中Cr的短波长涨落（~2.5nm）	Bouchon 等，1989
Nimonic80A	TEM（‘边带’）	调制结构	Wood 等，1979
Fe-25%Be	AFIM	调制结构	Miller 等，1981
CuNiFe	AFIM	互联的渗流结构（参见图4-19c）	Piller 等，1984
CuNiFe	TEM（‘边带’）	调制结构（参见图4-18）	Wahi 等，1984，Livak 和 Thomas，1974
Co-10%Ti	FIM	调制结构	Davis 和 Ralph，1972
Co-3wt.%Ti-1~2wt.%Fe	TEM（‘边带’）	调制结构	Singh 等，1980
钢			
铸造双向不锈钢	TEM，FIM	原始的Fe—Cr—Ni铁素体在分解后呈‘海绵状’结构	Auger 等，1989
铁中马氏体 Fe-15wt.%Ni-1wt.%C	TEM	花呢状结构	Taylor，1985
铁中马氏体 Fe-25wt.%Ni-0.4wt.%C	TEM	花呢状结构	Taylor，1985
奥氏体 Fe-30wt.%Mn-9wt.%Al-0.9wt.%C	TEM（‘边带’）	调制结构；后期形成K碳化物 $(Fe,Mn)_3AlC_x$	Kazunori，1989
Fe—13—20%Mn	X射线衍射（‘边带’），TEM	早期为调制结构，后期为相互分离的 Fe_2Mo 颗粒	Miyazaki 等，1980
非晶合金			
$Ti_{45}Be_{40}Zr_{10}$	AFIM	波纹状成分包	Grune 等，1984
玻璃，氧化物			
TiO_2-60mole%SnO_2	TEM	四方系统，沿[001]层状调制	Stubican 和 Schultz，1970
TiO_2-50mole%SnO_2	HREM	四方系统，沿[001]层状调制	Horiuchi 等，1984
SiC-(50—75mole%)AlN	TEM（‘卫星峰’）	调制结构	Kuo 和 Virkar，1987

4.5.6 Monte Carlo 研究

科学家将模型合金的早期成分涨落看作一随机过程，曾借助于 Monte Carlo 计算机模拟对其基本特征进行了广泛的研究。Lebowitz，Kalos 及其合作者是主要贡献者（Lebowitz 和 Kalos，1976；Binder 等，1979；Marro 等，1975，1977；Penrose 等，1978；Lebowitz 等，1982；也请参见 Binder 所写的本卷第3章）。二元模型合金是根据三维 Ising 模型来构造的，对一简单立方点阵考虑最近邻交互作用，每一点阵位置由 A 或 B 原子占据，其相图具有对称的混溶隙，中心位于50at.%溶质浓度处（图4-40）。系统的微观动力学通常由 Kawasaki 模型来描述（Kawasaki，1972）。其过程为：随机选择一最近邻点阵对，位于这一点阵对的原子可以相互换位，其互换概率决定于互换前后点阵组态的能量变化，以使得精细平衡条件能够满足（Penrose，1978）。Monte Carlo 方法就用来进行这一随机过程。

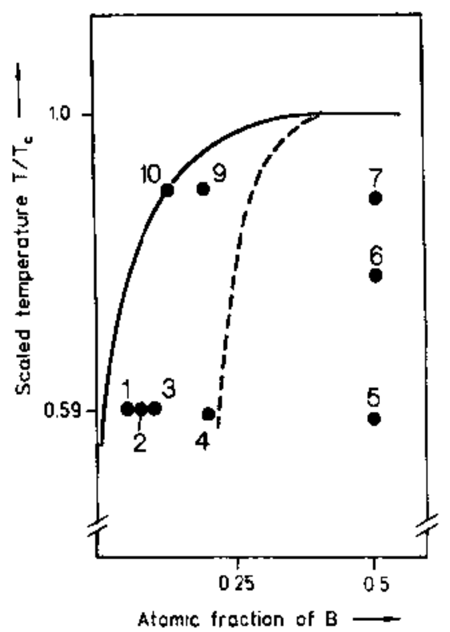


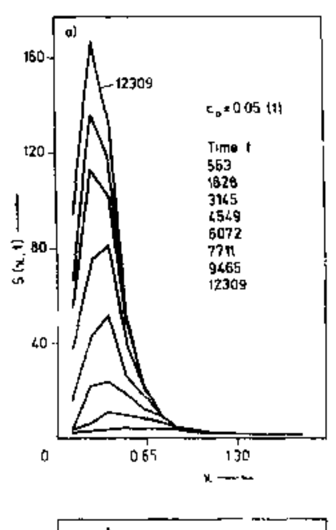
图4-40 用于构造二元模型合金的三维 Ising 模型相图。根据平均场理论（§4.2.2），"合金"#1至#4位于介稳态区，而"合金"#5至#7已越过经典失稳线，到达相图的非稳态区（据 Lebowitz 等，1982）

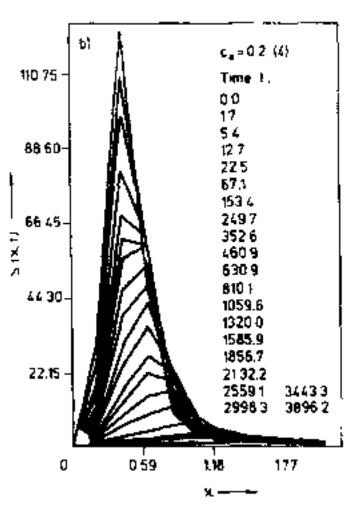
·p. 270·

用于 Monte Carlo 模拟的模型合金远非实际二元合金系统。其中一个原因就是模型合金中原子的互换是直接进行而不是通过空位机制来间接实现的。然而，Monte Carlo 模拟却是一很方便的方法，它可以定量地研究一淬入到固溶线（图4-40）以下的"合金"其集团组态和结构函数随时间的演化，而无须考虑那些复杂的过程和因素，如淬火速率不够、存在剩余空位或晶格缺陷等的影响，这些因素在研究实际合金时通常都会碰到（4.3.2节）。另外，Monte Carlo 模拟还使得我们能够对基于集团动力学模型或失稳模型发展而来的理论进行检验，这些检验是极为关键的。不过，由于实际计算能力所限，模型合金的最大尺度通常限于50×50×50的点阵。正是由于这一限制，计算机实验也只限于合金沉淀反应的早期，此时合金过饱和度足够高以形成足够数量的集团或核心，同时集团的尺寸与模型系统的尺度相比尚要足够小。当然，实际合金常常不是这种情况。例如，一旦成核中止，Cu-1.9at.%Ti 合金在350℃时效（$\Delta F^*/kT\approx 8$）时形成的最大数目密度约为$10^{23}m^{-3}$，其尺寸为≈2nm（von Alvensleben 和 Wagner，1984）。对应于用来进行 Monte Carlo 模拟的50×50×50的简单立方点阵就只有十五个沉淀集团。与620℃时效的 Cu－1at.%Co 合金（$\Delta F^*/kT\approx 25$）比较（LeGoues 和 Aaronson，1984），在成核中止时这一点阵应只含尚不到一个富 Co 颗粒。所以，对这样一个成核势垒高的合金，计算机模拟最多不过能覆盖成核的最初过渡阶段，肯定不能覆盖整个成核过程。

·p. 271·

从本质上讲，计算机模拟结果再次证实了 Binder 及其合作者发展的广义成核理论和





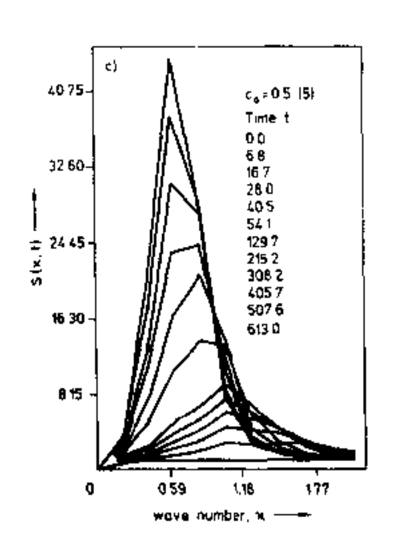


图4-41　在 $T/T_c=0.59$时由 Monte Carlo 模拟求得的结构函数随时间的演化。请参照图4-40：(a) 是成分 $c_0=0.05$的合金＃1的模拟结果（据 Lebowitz 等，1982），(b) 是成分 $c_0=0.2$的合金＃4的模拟结果（据 Sur 等，1977），(c) 是成分 $c_0=0.5$的合金＃5的模拟结果（据 Marro 等，1975）。所给定的时间单位是一 Monte Carlo 步，它表示一特定点阵位置发生两次互换事件的时间间隔。两两离散点 κ 处对应的 $S(\kappa, t)$ 模拟结果用直线相连

非线性失稳 LBM 理论的结论。特别是从动力学 Ising 模型模拟得出的结构函数随时间的演化特征与这两个理论给出的结果［参见图4-31 (a) 和图4-35 (b)］，以及实验测得的结果［例如，图4-32 (a)］定性相同。譬如，根据图4-40，“合金”＃4位于失稳线附近介稳态区一侧，其 $S(\kappa,t)$ 随时间演化特征与位于失稳区中间的“合金”＃5的演化特征［图4-41 (c)］相似。因此，Monte Carlo 模拟与广义成核理论和 LBM 失稳理论相一致，而与失稳分解的 CH 理论不同。模拟结果再次揭示了 i) 没有证据表明相分离动力学在跨越失稳线时出现突变，ii) 不同时间的 $S(\kappa)$ 曲线没有共同的交汇点，iii) 在任一时段，与时间无关波矢对应的散射强度并不服从指数增长规律，最后，iv) $S(\kappa,t)$ 的峰位 κ_m 并非与时间无关，而是向低 κ 区移动，标志着集团从一开始即不断长大。

很多情况下都应用简单的幂律来拟合 Monte Carlo 模拟所得的结构函数峰值(S_m)和峰位(κ_m)随时间演化的数据(参见4.8.2节),例如 $\kappa_m(t) \propto t^{-a}$ 和 $S_m(t) \sim t^b$,这里a和b与"合金"的初始过饱和度有关,估计分别在0.16—0.25和0.41—0.74之间(Marro等,1975,1977;Sur 等,1977)。不过,Lebowitz 等(1978)曾指出,由于系统尺度有限,难于从计算机模拟结果得出表述 κ_m 的精确可靠的解析式,例如,也可以取其它的函数形式而不是上述幂指数律来拟合 Monte Carlo 模拟数据。在4.8.2节中我们将说明,事实上除粗化后期阶段之外,通常不可以根据指数与时间无关的幂律行为来解释一很长时效时段的动力学实验数据。

4.6 沉淀相粗化

4.6.1 一般性评述

对大多数两相合金而言,用来导出式(4-47)的简单模型描述的是尺寸均匀而又互无交互作用的孤立第二相颗粒通过扩散长大,它常常无法对成核阶段之后沉淀相显微组织进一步动力学演化作出切合实际的描述。实际情况是成核结束后颗粒尺寸或多或少总具有一定的分布 $f(R)$(图4-10和图4-19)。根据吉布斯-汤姆孙方程(4-46),具有大的面积体积比的小尺寸颗粒其溶解度总是大于大尺寸颗粒。根据式(4-44),颗粒长大速率将与其尺寸有关,$\bar{c}>c_R$ 的大颗粒其长大速率为正,而 $\bar{c}>c_R$ 的小颗粒其速率为负。满足 $c=c_R$ 的颗粒其长大速率为零,与基体处于非稳定平衡。由式(4-46)导出其半径为

$$R^* \approx \frac{2\sigma_{\alpha\beta}V_m}{R_g T} \cdot \frac{1}{\ln \frac{\bar{c}}{c_\alpha^e}} = K'\sigma_{\alpha\beta}\frac{1}{\ln \frac{\bar{c}}{c_\alpha^e}} \tag{4-61}$$

因此,为释放剩余的界面能,较大颗粒将以较小颗粒重新溶解为条件进一步长大,导致沉淀相尺寸分布的变化。这一过程通常称之为粗化或奥氏瓦尔德熟化*,它常常使得典型的两相合金在时效阶段的沉淀相数目密度从 $\approx 10^{25}\text{m}^{-3}$ 降到 10^{19}m^{-3} 甚至还低(参见图4-3)。一般情况下粗化过程只局限于沉淀反应后期。不过,正如将在4-7节所述的,依固溶体初始过饱和度不同粗化可以伴随4.5.2节讨论过的长大过程一起进行,甚至在系统仍处于成核阶段时就开始了。

·p.273·

4.6.2 粗化的 LSW 理论

从本质上看,基体中随机弥散分布的第二相颗粒粗化属于多粒子扩散问题,在理论上难于处理。在经典的 LSW 理论描述中,Lifshitz 和 Slyozov(1961)以及 Wagner(1961)计算了满足下列连续性方程的 $f(R,t)$ 随时间的演化:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}\left[f\frac{\partial R}{\partial t}\right] = 0$$

基于这一连续性方程和式(4-44),他们导出了沉淀相平均颗粒尺寸 $\bar{R}(t)$ 和数目密度

---

* 奥氏瓦尔德熟化的原意是指第二相颗粒只作为溶质原子的沉积地或源。

$N_v(t)$随时间的演化规律。为求得运动方程的解析解，必须作以下近似：

a）沉淀相体积分数 $f_p=\frac{4\pi}{3}\bar{R}^3N_v$ 接近为零，即系统是非常稀的。在此条件下，一界面处于局域平衡的颗粒只与周围无限大的基体有交互作用；在那些其实并不很稀的系统中应该考虑与近邻颗粒的交互作用，在这里可以忽略不计。

b）$f_p\approx$常数，即分解过程接近结束，系统过饱和度 $\Delta c\approx 0$。这一假定原则上限制了LSW 理论只适用于沉淀反应的后期。

c）采用吉布斯-汤姆逊方程的线性化形式，即式（4-46b）。

对扩散控制过程，在渐近极限条件下（$t\to\infty$）引入这些近似后，LSW 理论导出 $\bar{R}$ 的粗化速率正比于时间的立方根，更具体的表示是

$$\bar{R}^3-\bar{R}_0^3=\frac{4}{9}K'D\sigma_{\alpha\beta}\frac{c_\alpha^e}{c_\beta-c_\alpha^e}t\equiv\alpha_{LSW}t \quad (4\text{-}62a)$$

相应地，N_v 随时间按下式下降：

$$N_v^{-1}(t)-N_{v_0}^{-1}=\frac{4\pi}{3}f_p^{-1}\alpha_{LSW}t \quad (4\text{-}62b)$$

式中，$\bar{R}_0$和 N_{v0}表示粗化开始时（$t=0$）的平均颗粒半径和数目密度。当 $\bar{R}=R^*$ 且有$\bar{R}(t)\gg\bar{R}_0$时，由式（4-62a）可导出过饱和度

$$\Delta c(t)=\left[\frac{4}{9}\frac{V_m}{(K'c_\alpha^e)^2}\frac{D}{\sigma_{\alpha\beta}^2}\right]^{-1/3}t^{-1/3} \quad (4\text{-}63)$$

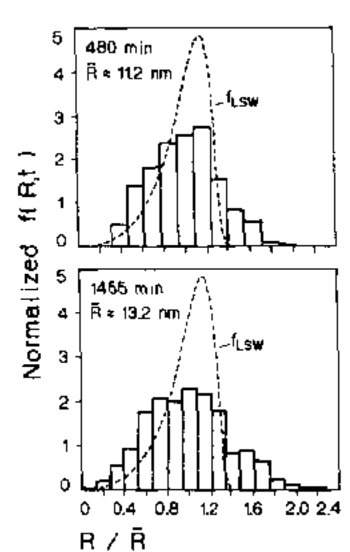


图4-42 Ni-8.74wt.%Ti 合金在692℃时效给定时间后应用CTEM 测得的 γ′颗粒归一化尺寸分布。作为比较，也画出了LSW 理论的形状不变分布函数 f_{LSW}（据 Ardell，1970）

尺寸分布的渐近解具有下列形式（图4-42）：

$$f_{LSW}(R/\bar{R},t)=\frac{N_v(t)}{\bar{R}(t)}h(R/\bar{R}),R/\bar{R}<1.5 \quad (4\text{-}64)$$

$$f_{LSW}(R/\bar{R},t)=0,R/\bar{R}\geq 1.5$$

其中 h（$R/\bar{R}$）为形状不变函数，取渐近形式，$\bar{R}$（t）等同于 R^*（t）。

·p. 274·

已有众多的实验工作研究了许多两相合金系统，以图检验 LSW 理论给出的粗化动力学规律。无论选择哪一合金或采用哪一类微观分析技术（例如，利用 CTEM 研究 Ni—Al 和 Ni—Ti：Ardell，1967，1968，1970；利用 AFIM 研究 Ni—Al：Wendt 和 Haasen，1983；利用 SANS 研究 Fe—Cu：Kampmann 和 Wagner，1986），研究结果虽然都表明实验测得的尺寸分布函数远比 f_{LSW}（R，t）为宽（图4-42），但是将 $\bar{R}^3-\bar{R}_0^3$ 或 $N_v^{-1}-N_{v_0}^{-1}$ 对时间 t 作图或多或少都可以得到一直线段（由于统计性较差，误差通常相当大）。从这些 LSW 图中直线段的斜率可以求得乘积项 $\sigma_{\alpha\beta}D$。实验工作常常也测定 Δc 并与 $t^{-1/3}$作图［式（4-63）］以确定 $D/\sigma_{\alpha\beta}^2$（例如 Ardell，1967，1968；Wendt 和 Haasen，1983）。很明显，由实验测得的$\sigma_{\alpha\beta}D$ 和 $D/\sigma_{\alpha\beta}^2$就可以求得 $\sigma_{\alpha\beta}$和 D 的绝对值。现在的问题是式（4-62），特别是式（4-63）以及式（4-62a）中的速率常数（α_{LSW}）是在假定 b）：$\Delta c\approx 0$和 $f_p=$常数为真的前提下导得的。

而一旦系统满足这些假定，利用通常使用的实验分析手段，如 CTEM、AFIM、SAXS 和 SANS 等（4.3.1节）来定量测量 Δc 随时间的微小变化就不再行得通了；趋近渐近极限 $\Delta c \to 0$，利用磁测量技术来测量含铁磁相合金中 $\Delta c(t)$ 的变化甚至已十分困难（Ardell，1967，1968），尽管这些磁测量技术毫无疑问比 CETM、AFIM 和 SAS 更灵敏。另一方面，在分解早期阶段 $\Delta c(t)$ 可测，但却不能应用 LSW 理论来处理，特别是式（4-62a）中的速率常数 α_{LSW} 不再为合理量（参见4.7.4.3节）。所以，式（4-62a）限制了 LSW 理论充其量只能应用于稀溶液系统，也仅仅能求得乘积项 $D\sigma_{\alpha\beta}$ 这一个量。这一事实为大多数应用 LSW 理论的研究工作所忽视，因为这些工作都是基于对 $\bar{R}$（$t^{1/3}$）和 $\Delta c(t^{-1/3})$ 的独立测量．由此导得的 D 和 $\sigma_{\alpha\beta}$ 的可靠性都值得怀疑。不过，我们将在§4.7.4.4讨论另外两个不同的方法来分别从实验数据导出 D 和 $\sigma_{\alpha\beta}$，其中一个方法甚至无需要知道 $\Delta c(t)$。

另一个也很重要的问题是难于确定用式（4-46b）而非式（4-46a）或（4-45）到底对计算式（4-62a）中的速率常数 α_{LSW} 有多大影响。有人提出这一近似在 $R>3K'\sigma_{\alpha\beta}$ 时是合理的，这一情形对应于 $\ln(c/c_\alpha^e) \approx \bar{c}/c_\alpha^e - 1$。不过，既然要研究颗粒分布函数，无论对 $\bar{R}$ 还是对包含于分布 $f(R,t)$ 中的比 $\bar{R}$ 小得多的颗粒，$R>3K'\sigma_{\alpha\beta}$ 这一条件都必须满足。Ni-14at.%Al 合金相分离产生的所有第二相颗粒都满足这一条件，即使在沉淀反应的早期也是如此，因为 $3K'\sigma_{\alpha\beta}\approx0.5$nm（$\sigma_{\alpha\beta}=0.016$J/m²，参见4.7.4.4节）。而对 Cu-1.9at.%Ti 合金，在350℃时效时有 $3K'\sigma_{\alpha\beta}=3.7$nm；所以式（4-46a）的线性化型式仅在沉淀反应后期方才合理。（在4.7.4.3节中将就式（4-46a）的线性化处理对 Cu—Ti 合金 $f(R,t)$ 产生什么影响作更详细的讨论。）

4.6.3 粗化理论向有限沉淀相体积分数的情况推广

·p.275·

科学家们作出了巨大努力以求将 LSW 理论推广到有限沉淀相体积分数这一更具实际意义的情形中去，同时研究体积分数对分布 $f(R,t)$ 的形状及其时间不变性，以及对 $\bar{R}$ 粗化动力学的影响（Ardell，1972；Brailsford 和 Wynblatt，1979；Davies 等，1980；Tsumuraya 和 Miyata，1983）。大多数这样的推广尝试基本上都是修正给定尺寸颗粒周围的扩散边界条件和浓度梯度分布，从而考虑有限体积分数情况下颗粒间的交互作用。这些推广的 LSW 理论处理为求得有效平均扩散场，无论采取了何种必要的统计平均步骤，都无一例外得到了 $\bar{R}\propto t^{1/3}$ 这一动力学规律，尽管还揭示出速率常数增加、颗粒分布平坦化及其随体积分数增加而不断展宽等规律。

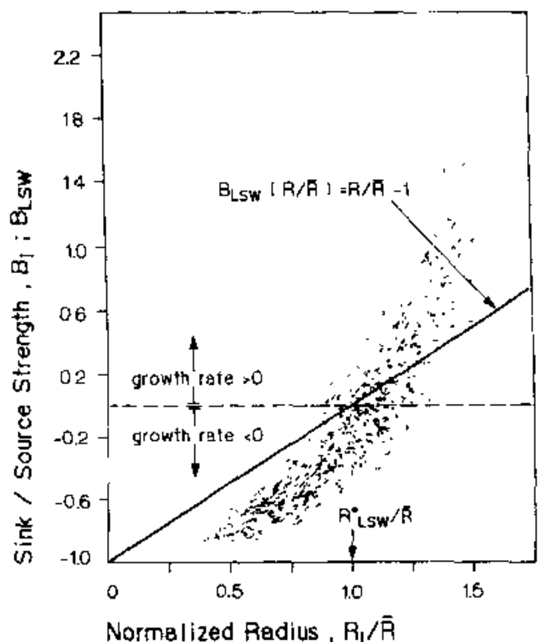


图4-43 静态‘源/穴强度’分布 B_i = 常数 $(\dot{R}_iR_i^2)$ 对归一化的颗粒半径 $R_i/\bar{R}$ 作图。图中绘制了2000个 B_i 数据。据 Voorhees 和 Glicksman，1984。注意到，如果不同于 LSW 理论，在这里考虑颗粒间的交互作用，则尺寸譬如是 $R^*_{LSW}/\bar{R}$ 的颗粒视其特定环境不同可能会长大或溶解

LSW 理论及其上面提到的向有限体积分数情形的推广都属于平均场理论范畴、R

$>R^*$ 的颗粒将长大而 $R<R^*$ 的颗粒将溶解，长大或溶解速率只依赖于其尺寸大小［参见式（4-44）］。然而，实际情况下，特别是体积分数不为零时，一给定颗粒的确切长大速率并非只决定于一恒定的有效扩散场，还与其局部环境密切相关。在最近运用系统统计物理分析方法对扩散控制颗粒长大过程进行分析时已考虑了这一事实（Marqusee 和 Ross，1983；Tokuyama 和 Kawasaki，1984）。而体积分数不同时，颗粒间的交互作用通过其周围扩散场交叠实现，这种多粒子系统的扩散问题也由计算机模拟获得解决（Voorhees 和 Glicksman，1984；Enomoto 等，1987）。

计算机模拟也使得计算位于不同环境下半径为 R_i 的单个颗粒'源/穴强度' B_i 成为可能。B_i 与颗粒长大速率的关系是 $\dot{R}_i=B_i/R_i^2$。因此，随时效延续 $B_i>0$的颗粒将长大而 $B_i<0$的颗粒将收缩。对一在静态条件下不断粗化的 $f_p=0.35$高密度沉淀相系统，其 B_i 分布与归一化颗粒尺寸 $R_i/\bar{R}$ 的关系示于图4-43。此图充分说明了由于各自不同的局域环境，具有相同尺寸的颗粒其长大速率可以不同（Voorhees 和 Glicksman，1984）。相反，LSW 理论指出颗粒的源/穴强度为 $B_{LSW}=(R/\bar{R})-1$，所以每一给定的颗粒尺寸被赋予唯一的 B 值。

·p. 276·

尽管已经观测到单个沉淀相的长大速率依赖其局部环境，但多颗粒扩散问题的计算机模拟结果仍然确立了这样的结论，即无论体积分数大小，$\bar{R}^3$都随时间线性粗化；而速率常数 α（f_p）则与 f_p 有关，如图4-44所示由不同理论处理和数值计算所得的结果。

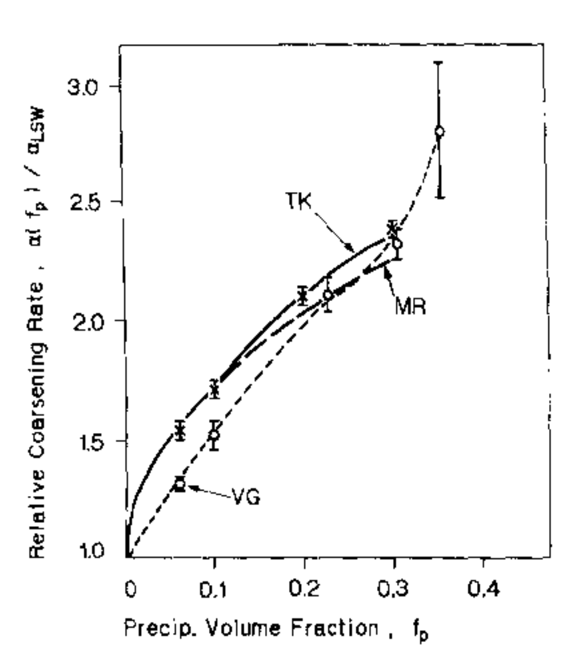


图4-44 不同理论模型给出的相对粗化速率 $\alpha(f_p)/\alpha_{LSW}$与体积分数的关系。Enomoto 等的模型（1987）（＊）；Voorhess 和 Glicksman 的模型（1984）（VG）；Marqusee 和 Ross 的模型（1984）（MR）；Tokuyama 和 Jawasaki 的模型（1984）（TK）。α_{LSW}由式（4-62a）定义

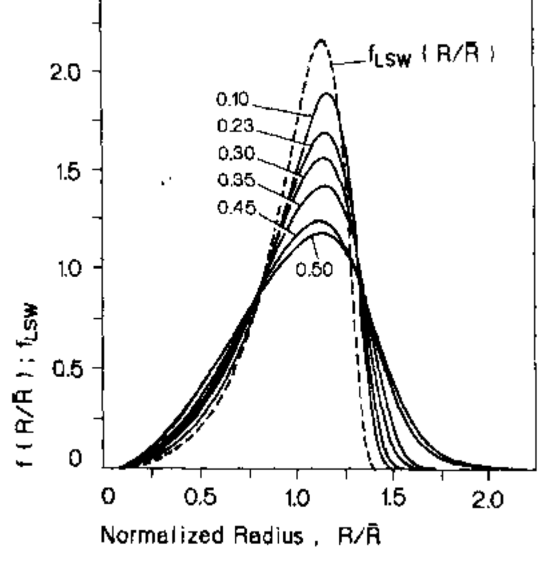


图4-45 不同体积分数下的静态（时间不变）沉淀相尺寸分布曲线。作为比较也给出了体积分数为零时的 LSW 分布（据 Voorhees 和 Glicksman，1984）

十分明显，对给定的 f_p，不同理论模型给出了略为不同的粗化速率。不过，从实际角度看，这些模型对两相系统的粗化所给出的速率常数还是相当一致的。

更进一步看，计算机模拟还揭示出体积分数非零时归一化尺寸分布的形状在渐近极限下也是与时间无关的，即时间不变性，而不论粗化开始时的分布如何。只是静态分布的特定形状尚与 f_p 有关，f_p 越大时分布便越平和越宽（图4-45）。总而言之，实验测得的尺寸分布与 f_{LSW}的差别可以归结于原始 LSW 理论未加考虑的颗粒交互作用所致。只是对不同 f_p 下合金后期粗化动力学和 f（R，t）形状的系统实验研究尚待进行。

4.6.4 粗化过程的其它理论

LSW 型的粗化机制基于单个原子从正在溶解和长大的颗粒蒸发和凝结。除此之外，Binder 和 Heermann (1985) 也考虑了可能会出现在粗化中期的集团扩散凝聚机制。视特定的（局域）微观扩散方式不同，颗粒重心的偏移和颗粒间可能的会聚假设通过这些具体方式实现，最后得到的粗化速率与时间关系指数 a 将位于 $a=1/6$和 $a=1/4$之间，小于 LSW 理论预言的指数（$a=1/3$）。

·p. 277·

由图4-32(b) 可知，κ_m 处的 SANS 峰强与 $t^{-0.25}$成正比。这事实上或许可以根据集团扩散凝聚机制来解释，它在 LSW 型粗化之前起主导作用。然而，在4.8.2节中还将指出，即使假定 LSW 理论意义上的单一原子蒸发或凝结是粗化阶段颗粒长大的唯一机制，时间指数 a 还是与时间密切相关。视合金最初过饱和度不同，在沉淀反应阶段 a（t）可以在0和0.5之间变化。至于 a 是否最终到达其渐近值1/3的问题决定于实验是否进行了足够长时间的时效。

因此，从实验角度看，仅仅根据实验测定的时间指数来确定集团扩散凝聚机制是否影响沉淀相显微组织生长或粗化动力学过程是不能令人信服的。

4.6.5 共格应变对粗化机制和动力学的影响 稳定性分叉问题

LSW 理论以及其在有限体积分数情况下的推广都假定粗化过程完全由相关界面能释放来驱动。但是，在诸如共格应变引入弹性应变的情况下，粗化过程的驱动力或许应该是系统总能量的释放，它包括表面能（$F_{surf.}$）和附加的弹性应变能（$F_{str.}$）以及邻近沉淀相间的交互作用能（$F_{int.}$），即有（$F_{tot.}=F_{surf.}+F_{str.}+F_{int.}$）。

当失配应变存在时，弹性交互作用可能对颗粒形状和空间相关性产生显著的影响。Ardell 等（1966）在研究 Ni—Al 合金粗化时提出 γ'-Ni_3Al 沉淀相间存在弹性交互作用，解释了颗粒沿弹性软化方向〈100〉均匀分布的现象。事实上，许多镍基合金的 CTEM 观测结果初看起来都揭示出 γ'型沉淀相分布是相当均匀的，常常令人想起调制结构的特征。

最近实验观测（Miyazaki 等，1988；Doi 等，1984）到有些合金在粗化过程中单个立方体 γ'型沉淀相会分裂成两个小立方体沉淀相组成的团（例如在 Ni—Ti，Ni—Al 和 Ni—Cu—Si 合金），甚至是八个小立方体团（例如在 Ni—Si，Ni—Al 和 Ni—Al—Ti 合金）。这种分裂现象目前尚不能为通常的粗化理论所解释，因而也激发了很多理论来重新评价弹性交互作用对粗化过程中沉淀相显微结构稳定性的影响（Johnson，1984；Miyazaki 等，

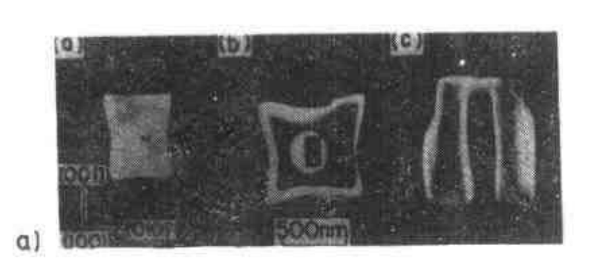


图4-46 (a) Ni-12at.%Al 合金在860℃下时效时 γ'-Ni_3Al 立方颗粒的形状变化和分裂过程。在照片(a)中颗粒先在中心处溶解，棒状黑色基体清晰可见；在照片(b)中基体棒随时效沿〈100〉取向展宽；照片(c)则显示出颗粒正分裂为一对 γ'片。(b) Ni-12at.%Al 合金在860℃下时效40小时后的 γ'颗粒暗场 CTEM 像，显示出几对由图(a)所示分裂机制形成的 γ'片（据 Miyazaki 等，1982）

1982，1986；Johnson 等，1988）和对颗粒分布规则性的作用（Doi 等，1988）。通常，多粒子交互作用问题处理的简化方法是：在各向同性或各向异性微观弹性力学基础上仅考虑尺寸分别为 R_1和 R_2的一对颗粒，它们间存在扩散和弹性交互作用，总体积 $V^0=4\pi/3\,(R_1^3+R_2^3)$ 为常数。这两个颗粒的相对尺寸变化可以引入参数

•p. 278•

$$R^0=\frac{R_1-R_2}{R_1+R_2} \qquad (4\text{-}65)$$

来表示。在 Ostwald 熟化的范畴中，较大颗粒以吞并较小颗粒为代价而长大，所以 R^0的值应位于±1之间；$R^0=0$时两颗粒尺寸相同。假设颗粒分布具有合理的周期性，其中心距离为 L，则其体积分数 f_p 可以近似表示为

$$f_p=\frac{V^0}{2L^3}=\frac{\pi}{6d^3} \qquad (4\text{-}66)$$

式中，$d=L/2\bar{R}\geq 1$是相对于平均颗粒直径$2\bar{R}$ 进行了归一化处理的中心间距。($d=1$时颗粒正好相切。) 由式 (4-66) 可知，现在沉淀相体积分数完全由 d 决定而与颗粒体积 V^0 无关（Miyazaki 等，1986）。图4-47给出了相对颗粒尺寸 R^0不同时颗粒间弹性交互作用能 ($F_{int.}$) 与颗粒中心间距或相应体积分数的关系，其中 $F_{int.}$ 已被弹性应变能 ($F_{str.}$) 约化。很明显，弹性交互作用能随颗粒中心间距增加或体积分数减小而迅速下降，在两颗粒尺寸相同 ($R^0=0$) 时下降幅度最大（最负），这刚好对应于一 γ'颗粒分裂为一对 γ'片的情况（图4-46）。图4-48则显示了体系总能量作为相对颗粒尺寸 R^0的函数，图中示出了约化中心至中心距离 d 不同的三种情况，或者说保持$2\bar{R}=200$nm 时体积分数 f_p 不同的三种情况。在 f_p 较小或 d 较大时，表面能在总能量中占主导地位，在两互作用颗粒尺寸相同时，即 $R^0=0$时达到最大。此时，两颗粒

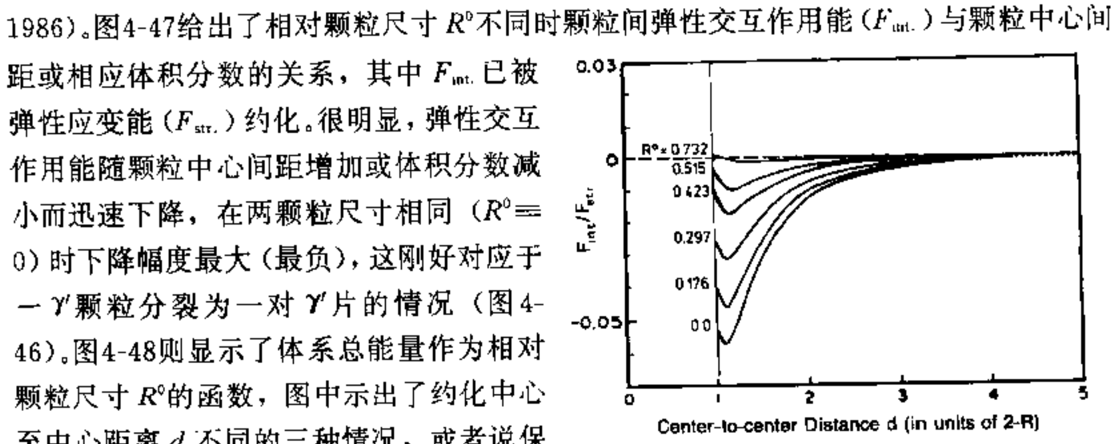


图4-47 相对尺寸 R^0不同的两球状颗粒间的弹性交互作用能随其中心间距 d（以 $R^0=0$时的平均颗粒直径$2\bar{R}$ 为单位）或体积分数的变化（据 Miyazaki 等，1986）。这一结果用于解释铜基体上的富钴共格颗粒十分典型

体系的总能量能够通过 Ostwald 熟化获得下降，大的颗粒通过小颗粒的补偿而长大直至达到 $R^0=\pm1$。由图4-47可知，体系体系交互作用能随 d 减小而增加，在 $R^0=0$时达到最大。因此当颗粒间距小于某一特定值（例如图4-48中的 $d=1.6$），$F_{tot.}$ 在 $R^0=0$附近出现极小，它在体积分数进一步增加时，例如增加至约40%时甚至将变为最小值。这时，$R_1=R_2$ 的两相颗粒系统较大的表面能将得到较强的弹性交互作用能（负值）的补偿。在 $F_{tot.}(R^0)$ 曲线中三个极小值和 R^0_{max}处两极大值（即分叉点）规范了粗化过程的'稳定性分叉'。一对满足 $|R^0|>|R^0_{max}|$的沉淀相可以通过较大颗粒以较小颗粒为代价长大，即通过 Ostwald 熟化过程达到其终态 $R^0=\pm1$。相反，一对 $|R^0|<|R^0_{max}|$的沉淀相则是通过小颗粒以大颗粒为代价获得长大来降低能量的，能量极小值对应于等体积态终态，即 $R^0=0$。如果在 $R^0=0$处能量是最小，则 $R^0=\pm1$的单一颗粒态将是介稳定的，$R^0=0$的等体积颗粒对才是稳定态。此时，单一颗粒分裂为等尺寸的颗粒对无须克服任何能垒，在能量上是优先态。正如图4-49的分叉图所示，体积分数给定时，一旦颗粒粗化到一定的平均尺寸就达到了分叉点，当然这平均尺寸还与表面能和失配应变有关。一开始，沉淀相粗化会沿 Ostwald 熟化线（区域Ⅰ）进行直至两相系统到达其分叉点，越过这一分叉点后较小颗粒以较大颗粒为代价获得长大的趋势（区域Ⅱ的 $R^0\rightarrow0$）将增加。将两相颗粒粗化问题推广到

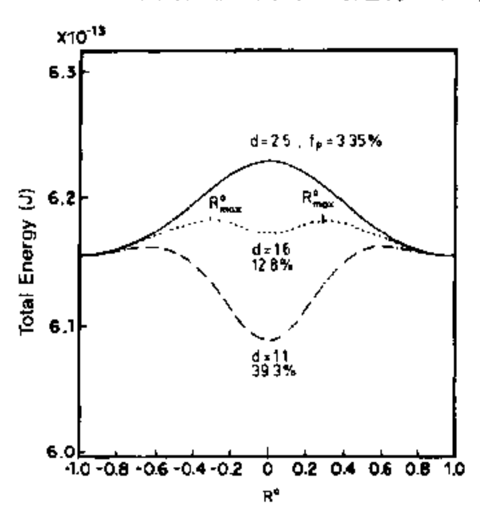


图4-48　三种不同约化颗粒间距 d 或相应体积分数 f_p 情况下两相互作用的共格颗粒间总能量随其相对尺寸 R^0的变化（据 Miyazaki 等，1982）

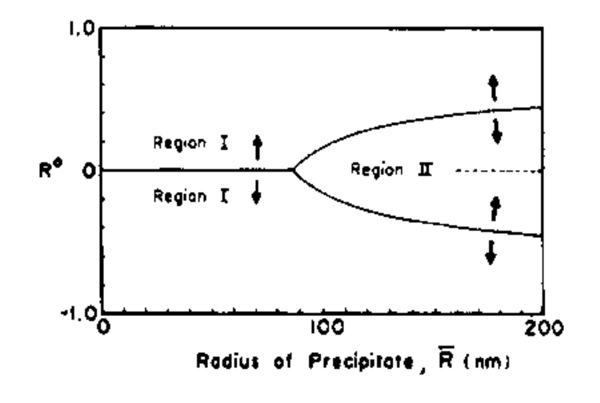


图4-49　当体积分数 $f_p=10\%$（或 $d=1.74$）时不同平均颗粒半径下的分叉图。箭头所示为总能量下降的方向。在Ⅰ区，大颗粒是稳定的组态（$R^0\rightarrow\pm1$）；在Ⅱ区两相同尺寸的颗粒分布稳定（$R^0\rightarrow0$）；Ⅱ区中的虚线表示最小能量位置。用于计算的弹性常数，失配应变和表面能等取自于两相 Cu－Co 合金（据 Miyazaki 等，1986）

较为现实的多颗粒粗化系统，我们最终会获得一单一弥散的颗粒尺寸分布，它在随后的进一步时效过程中会相当稳定。可以想见，这类具有合理均匀尺寸分布的沉淀相显微组织最可能在高浓度合金中形成，它具有不断增加的时效稳定性。对于那些具有高体积分数的孤立共格失配沉淀相的合金，例如调制 Cu—Ni—Fe（Wagner 等，1984），Cu—Ni—Si（Yoshida 等，1987）或调制的 Co—Cu（Miyazaki 等，1986），实验观测到的后期缓慢粗化动力学现象或许可以由分叉图来进行解释。在这些合金中，由 $\overline{R}\propto t^a$ 定义的粗化速率时间指数 a 都如预料的那样远小于1/3，注意到1/3是基于 Ostwald 熟化的常规粗化理论的结果。还有，浓度不是很高的 Co—Cu 合金中（≤20at.%Cu；$f_p\approx20\%$）沿〈100〉方向

的调制结构粗化仍然满足$t^{1/3}$的动力学规律，而在Co-50at.%Cu合金中（$f_p \approx 50\%$）粗化速率就变得非常低，其时间指数仅为$a<1/50$（Miyazaki等，1986）。

·p. 280·

已在4.5.5节中指出，'海绵状结构'或'互联显微组织'可以在共格应变几可忽略的合金中通过失稳分解形成。此时与调制结构不同，弹性交互作用应不会对互联显微组织的粗化起稳定化作用。然而，还是常常发现互联相的粗化速率不满足$t^{1/3}$动力学。对永磁合金如Fe—Cr—Co（Zhu等，1986），Al—Ni—Co（Huetten和Haasen，1986）和Fe—Cr（Brenner等，1984；Katano和Iizumi，1982）等的实验研究揭示出时间指数a在1/4和1/10之间。很明显，对那些复杂互联显微组织粗化动力学的理论描述仅仅处理两个或更多孤立球状颗粒间的扩散交互作用过程尚远为不足。

4.7 成核、长大和粗化作为伴随过程的数值描述

4.7.1 对解释早期分解动力学实验数据的理论的一般评述

·p. 281·

本节我们将着重于研究那些成核势垒很高（$\Delta F^*/kT \geq \approx 7$）的合金通过成核、长大和粗化进行分解的过程。与前述各节所考虑的相反，这里我们的问题是如果在早期分解阶段成核、长大和粗化在时间上相互重叠而不是循序渐进，如何才能够合理解释实验结果。在进行这一尝试时必须记住分解早期阶段的一个特别之处便是过饱和度会出现显著的变化，从而使成核和长大过程的驱动力也发生巨大变化。而且，在早期阶段，尺寸分布函数的演化在很短时间尺度内变化极为明显，成核、长大和粗化过程必须看作是相互竞争和重叠的。很显然，将这样复杂的过程分解成成核阶段、长大阶段和粗化阶段来分别处理是不合适的。其次，针对每一阶段独立发展出的动力学理论（分别在4.5.1节，4.5.2节和4.6节介绍）都是基于一些理想化的假设，常常与实际情况不符。Volmer和Weber，Becker和Doering的经典成核理论(4.5.1节)就是这种情况。这些理论假定过饱和度是不变的。这也只有——如果真实的话——在成核的最初阶段才满足。还有，这些理论对临界半径附近集团尺寸分布（图4-24）所作的人为假定也与事实不符，实际情况是成核阶段已形成了许多比临界尺寸稍大的沉淀相，它们正在长大。Zener和Ham（4.5.2节）的扩散生长理论只是描述了大小均匀的沉淀相随时间演化。然而，在成核末期及LSW粗化阶段开始时我们必须处理复弥散的沉淀相显微组织。从这一意义上说，即使成核和LSW粗化阶段真的能够在时间上分离开来，Zener-Ham理论也不能定量正确地描述两阶段间的长大动力学。最后，Lifshitz，Slyozov和Wagner粗化理论导出时基于线性化的吉布斯-汤姆逊方程［式(4-46b)］，而且假定体系过饱和度接近于零。更新的理论也有同样的问题，虽然它们都考虑了有限沉淀相体积分数和沉淀相间成分包的叠加等因素。

因此，处理沉淀动力学的任何理论要想能够切合实际地解释实验结果。或者预测高温使用条件下第二相显微组织演化动力学，都必须将成核、长大和粗化作为伴随过程来处理。Binder及其合作者的集团动力学理论就是这样作的（4.5.3节，4.6.4节）。不过，作者们自己也承认（Binder等，1978；Mirold和Binder，1977），他们所发展的理论也只是能

定性预测实验可观测物理量的变化，而没有尝试给出定量的解释。

将成核、长大和粗化当作伴随过程处理的新理论出自 Langer 和 Schwartz (LS 模型；Langer 和 Schwartz，1980)。这一理论原本是描述临界流体附近液滴的形成和长大过程的。之后，Wendt 和 Haasen (1983) 对此作了改进，Kampmann 和 Wagner (MLS 模型；1984) 又作了更进一步的改进，以使之能用于描述高过饱和度介稳态合金沉淀相形成和长大动力学过程。MLS 模型的出发点和原先的 LS 理论相同，特别是所使用的沉淀相明确的尺寸分布表达式没有足够的基础、长时间粗化动力学也被假定满足 LSW 理论的结果，即由式 (4-62) 加以描述。应指出的是我们不可能预测这些假定对沉淀动力学有什么影响。

·p. 282·

有鉴于此，Kampmann 和 Wagner (KW；1984) 在经典粗化和生长理论的框架内提出了一个精确描述沉淀反应全过程的计算方法。这里所谓精确的意思是这一称之为数值模型 (N 模型) 的方法不同于 LS 模型和 MLS 模型，它没有引入任何简化假定，特别是尺寸分布随时间演化的计算过程未作任何近似。通过比较 N 模型和实验结果就有可能确定特定合金系统某些重要的沉淀反应参数，也可能以是否能够应用于实际合金分解过程为依据来仔细确认现有成核生长理论的有效性。N 模型还可以用来评价 LSW 理论和 MLS 模型所作的近似符合实际情况的程度。

本节我们将简要地介绍 MLS 模型和 N 模型。其中的一个目的是要证明它们能够用于描述分解反应的全过程；同时我们将介绍如何对理论给出的 $\bar{R}(t)$ 曲线和 $N_v(t)$ 曲线与实验测得的数据进行拟合以确定分解合金的一些重要参数，如扩散常数和比界面能等。还有，在 N 模型基础上，我们有可能检验分解过程中是否存在某些时间区段，在这些区段中生长或粗化理论所描述的动力学演化规律足够精确。

4.7.2 Langer 和 Schwartz 的理论 (LS 模型) 及 Kampmann-Wagner 修正理论 (MLS 模型)

LS 理论假定系统单位体积内含有 N_{LS} 个平均尺寸为 $\bar{R}_{LS}$ 的微粒。为了能够说明粗化过程，必须知道连续分布函数 $f(R, t)$ 和临界大小颗粒的数目，即 $f(R^*, t)\,dR^*$。但是 LS 理论并不能给出这些量。因此，Langer 和 Schwartz 引入了如下式表示的表观密度 $f_a(R^*, t)$ (图4-50)：

$$f_a(R^*,t)=N_{LS}\frac{b}{\bar{R}_{LS}-R^*} \tag{4-67}$$

所以 $f_a(R^*, t)$ 正比于 N_{LS} 而反比于 $f(R, t)$ 的宽度。常数 $b=0.317$ 的选取是为了使 $t\to\infty$ 时粗化速率 $d\bar{R}_{LS}^3/dt$ 等同于 α_{LSW} [式 (4-62)]。不同于 LSW 理论，在那里有 $\bar{R}=R^*$，LS 理论只将 $R>R^*$ 的颗粒计在 $f(R, t)$ 之中，即

·p. 283·

$$\bar{R}_{LS}=\frac{1}{N_{LS}}\int_{R^*}^{\infty} f(R,t)R\,dR \tag{4-68}$$

显然，$R_{LS}>R^*$ 使得在分解全过程中式 (4-67) 的 $f_a(R^*, t)$ 都是有限的。由于速率为 J 的成核过程和相关的溶解过程，N_{LS} 随时间的变化为

$$\frac{dN_{LS}}{dt}=J-f_a(R^*,t)\frac{dR^*}{dt} \tag{4-69}$$

平均尺寸为 $\bar{R}_{LS}$的颗粒长大速率为

$$\frac{d\bar{R}_{LS}}{dt}=\nu(\bar{R}_{LS})+(\bar{R}_{LS}-R^*)\frac{f_a(R^*,t)}{N_{LS}}\frac{dR^*}{dt}+\frac{1}{N_{LS}}J[R^*(t)](R^*+\delta R^*-\bar{R}_{LS}) \tag{4-70}$$

其中项 $v(\bar{R}_{LS})$ 由式 (4-44) 给出，它描述了过饱和基体中颗粒的长大速率。第二项描述的是半径在 R^* 和 R^*+dR^* 区间内的 $f_a(R^*,t)dR^*$ 个颗粒溶解导致实际分布函数的变化。第三项考虑的则是颗粒成核使 $f(R,t)$ 发生的变化，这些颗粒尺寸必须稍大于临界尺寸，即满足 $R=R^*+\delta R^*$ 和 $\delta R^*\ll R^*$。式 (4-69) 和式 (4-70) 与连续性方程*

$$(c_p-\bar{c})\frac{4\pi}{3}\bar{R}_{LS}^3N_{LS}=(c_0-\bar{c}) \tag{4-71}$$

以及式 (4-67) 就构成了 LS 模型描述沉淀反应全过程的速率方程。在适当标度后结合静态成核理论（式 (4-28)）就可以对这些方程进行数值积分了。

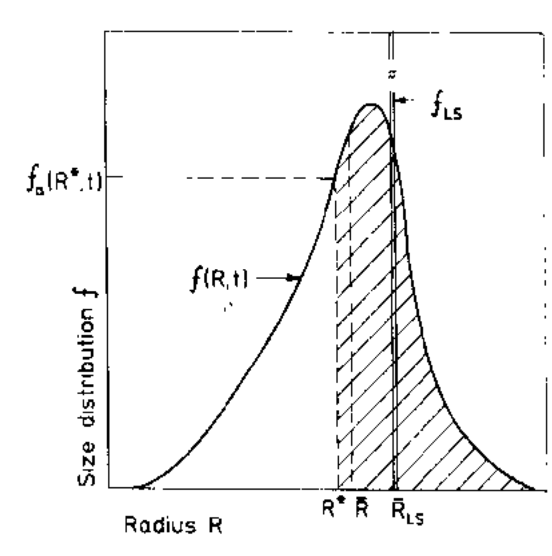


图4-50 LS 模型中'真实'的连续尺寸分布函数 $f(R,t)$ 和相关参数关系的示意图，与 $f(R,t)$ 对应的颗粒尺寸的平均值为 $\bar{R}$。Langer 和 Schwartz 假定半径为 $\bar{R}_{LS}$的颗粒分布是单一弥散的，即 f_{LS}。$f_a(R^*,t)dR^*$为半径在R^*和 R^*+dR^*之间的颗粒数目密度。在 LS 理论中仅在阴影区内的颗粒属于沉淀相

LS 模型假定小集团的平衡溶解度可以根据线性化的吉布斯-汤姆逊方程，即式 (4-46b)来确定。然而，对金属合金这种线性化型式并不适用（参见4.6.2节）。从 Cu-1.9at.% Ti 合金在350℃时效的结果就立即可以说明这一点。$t=0$时，根据式 (4-46) 的非线性或线性表达式计算得的 R^* 仅为0.48nm 或 0.13nm ($\sigma_{\alpha\beta}=0.067\text{J/m}^2$，参见4.7.4.4节)。这一例子清楚地表明必须应用式 (4-46) 的非线性表达式，特别对 $\sigma_{\alpha\beta}$很大或过饱和度很大时更是如此。

MLS 模型则从非线性吉布斯-汤姆孙方程出发，其长大速率方程为

$$\frac{dR_{LS}}{dt}=\nu(R_{LS})=\frac{1}{c_p-c_\alpha^e}\frac{D}{R_{LS}}\left[\bar{c}-c_\alpha^e\exp\left\{\frac{2\sigma_{\alpha\beta}V_m}{R_gT}\frac{1}{R_{LS}}\right\}\right] \tag{4-72}$$

为了将式 (4-69) 到式 (4-71) 等写成适当的标度形式，引入下列参量：

$$\begin{aligned}
&R_N=\frac{2V_m\sigma_0}{R_gT};\kappa_0=\sigma_{\alpha\beta}/\sigma_0;\xi_0=c_0/c_\alpha^e;\\
&\xi=\bar{c}/c_\alpha^e;\xi_p=c_p/c_\alpha^e;\rho=\bar{R}_{LS}/R_N;\\
&\rho^*=R^*/R_N;\delta\rho^*=\delta\rho^*/R_N;\\
&n=N_{LS}\frac{4\pi}{3}R_N^3;\tau=\frac{D}{R_N^2}t;\mathcal{J}=J\frac{dn}{dN}\frac{dt}{d\tau}
\end{aligned} \tag{4-73}$$

* 注意到 $R=R^*$的颗粒不包括在式 (4-71) 之中，因而我们称这些颗粒是"表观的"。

·p. 284·

除 R_K 之外，所有参数均为无量纲的；不同于原始 LS 模型及 Wendt 和 Haasen（1983）的研究工作，MLS 模型将 R_K 而不是相关长度作为标度长度。对式（4-28）、式（4-61）和式（4-72）直接进行标度处理就得到运动方程（4-69）和（4-70）的标度形式。由此可以通过标度后的连续性方程

$$n=\frac{1}{\rho^3}\frac{\xi_0-\xi}{\xi_p-1} \tag{4-74}$$

将颗粒数目密度 n 消掉。最后我们得到

$$\frac{d\rho}{d\tau}+\frac{\rho}{3}\left[\frac{1}{\xi_0-\xi}+\frac{b\kappa_\sigma}{\rho\ln\xi-\kappa_\sigma\xi\ln\xi}\right]\frac{d\xi}{d\tau}=-\tilde{J}\,\frac{\rho^4}{3}\frac{\xi_p-1}{\xi_0-\xi} \tag{4-75a}$$

$$\frac{d\rho}{d\tau}+\frac{b\kappa_\sigma}{\xi(\ln\xi)^2}\frac{d\xi}{d\tau}=\frac{1}{\xi_p-1}\frac{1}{\rho}\left[\xi-\exp\left\{\frac{\kappa_\sigma}{\rho}\right\}\right]+\rho^3\frac{\xi_p-1}{\xi_0-\xi}\tilde{J}\left(\frac{\kappa_\sigma}{\ln\xi}+\delta\rho^*-\rho\right) \tag{4-75b}$$

式（4-75a）和（4-75b）为 MLS 模型的基本方程，取 $\sigma_0=0.1\text{J/m}^2$ 对其进行了数值积分，Kampmann 和 Wagner（1984）所取的 $\delta\rho^*/\rho^*$（ξ_0）值为0.05—0.2。

在 LS 理论中只用到静态成核速率；而 MLS 模型给出的式（4-75）中，Kampmann 和 Wagner 则引入了与时间相关的成核速率 J^*［式（4-30）］，它考虑了成核的孕育期。孕育期（τ_w）可以表示为标度参量的函数

$$\tau_w(\xi)=\frac{1}{2}\frac{\xi_p-1}{\xi-1}\rho^{*2}c_w^2\cong\tau_{w,\min}c_w^2 \tag{4-76}$$

在推导此方程时曾假定颗粒到达临界尺寸 ρ^* 的最短时间（$\tau_{w,\min}$）可由式（4-47）给定。不过，对亚临界核心而言，c_R 明显大于 c_α^e，这些核心重新溶解的可能性相当高，所以式（4-47）过高估计了长大速率。这一效应可以通过引入参数 c_w 来抵消。对每一特定合金系统，c_w 取值对应于一定时间 τ_w 之后第一批颗粒已经能够被分辨且达到一定的数目。到目前为止所研究过的合金系统其 c_w 取值在1.4到3.5之间。而集团长大和溶解本身随机性的本质决定了在平均意义上一个集团要达到 $R>R^*$ 的尺寸所花的时间要长二到十二倍，其后集团基于式（4-47）以确定方式继续长大。

4.7.3 Kampmann 和 Wagner（KW）的数值模型（N 模型）

与 MLS 模型不同的是 N 模型计算了 $f(R, t)$ 或者说 $f(\rho, \tau)$。为此将 $f(\rho, \tau)$ 划分为小区域 $[\rho_{j-1}, \rho_j]$，每一区满足 $|\rho_j-\rho_{j-1}|/\rho_j\ll1$，$n_j$ 为第 j 个区域内的颗粒数目。与 MLS 模型相反的是这里正在溶解的 $\rho<\rho^*$ 颗粒也计为沉淀相，即

$$n=\sum_{j=1}^{j_0}n_j \text{ 和 } \bar{\rho}=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{j_0}n_j\bar{\rho}_j$$

并满足

$$\bar{\rho}_j=\frac{1}{2}(\rho_j+\rho_{j+1}) \tag{4-77}$$

N 模型中的连续性方程则可以写为

$$(\xi_p-1)\sum_{j=1}^{j_0}\bar{\rho}_j^3n_j=\xi_0-\xi \tag{4-78}$$

·p. 285·

在这里 $f(\rho, t)$ 连续变化被分离为一系列单一的分解步骤；这些步骤的选取应使得每一步对应的时间间隔 $\Delta\tau_i$ 内所有颗粒半径 $\rho_j(\tau_i)$ 和过饱和度 $\xi(\tau_i)$ 的变化都必须足够地小。所以，在 $\Delta\tau_i$ 内成核和长大速率都可以认为保持不变，$f(\rho,t)$ 和 ξ 变化的计算是可靠的。KW 的 N 模型所发展的计算方法可以保证数值计算精确度足够高，在计算长大速率 ρ 时可以精确到≈0.5%。

4.7.4 均质固溶体的分解

4.7.4.1 分解的一般过程

KW 讨论过 $c_\alpha^e=0.22$at.%、$c_p=0.20$at.%、$c_0=1.9$at.%和 $\sigma_{\alpha\beta}=0.067\text{J/m}^2$的理想过饱和合金分解过程。只要有了这些参数就可以在 MLS 模型和 N 模型的框架内计算分解反应的全过程。图4-51所示即为由 MLS 模型（实线）和 N 模型（离散点）给出的半径 $\bar{\rho}$ (τ) 和ρ^* (τ)、数目密度 n (τ)、过饱和度 ξ (τ) 和成核速率 $\mathcal{J}$ (τ) 随时间的演化。所选择的 $\xi_0=8.7$、c_α^e、σ 和 D 等参量取值于在350℃下时效的 Cu-1.9at.%Ti 合金（参见4.7.4.3节和4.7.4.4节）。令人吃惊的是两模型给出了相近的结果。在早期成核阶段（$\tau\leq 1$），$\mathcal{J}$ 和 n 增加，而 ξ 从而是 ρ 保持基本不变。此时 N 模型计算出的尺寸分布函数 $f(\rho, \tau)$ 相当窄（图4-52）。因为 c_R 仍然接近于 $\bar{c}\approx c_0$，已成核的沉淀相长大速率接近于零，即 $\bar{\rho}$ 近似为常数。在 $\tau\geq 1$之后，那些已成核的沉淀相尺寸已明显大于 ρ^*，故 $f(\rho, \tau)$ 变得宽得多。这是长大阶段的开始，其主要特征是：(i) 达到沉淀反应全过程的最大长大速率；(ii) ρ/ρ^* 之比明显大于一；(iii) 最大数目密度（$n_{\max}$，$N_{v,\max}$）基本不变；(iv) ξ 强烈下降；随后是 (v) $\mathcal{J}$ 从最大值不断下降，在本例中它达不到静态。在长大区域末期（$\tau\approx 15$）过饱和度已下降得很显著，长大速率变得很小了。这一效应使得 $\bar{\rho}$ 向 ρ^* 靠近并使得 $dn/d\tau<0$ [式 (4-69)]。在随后的过渡区域（$\tau\approx 15$）$\bar{\rho}$ 的增长速率主要为 $\rho<\rho^*$ 的颗粒不

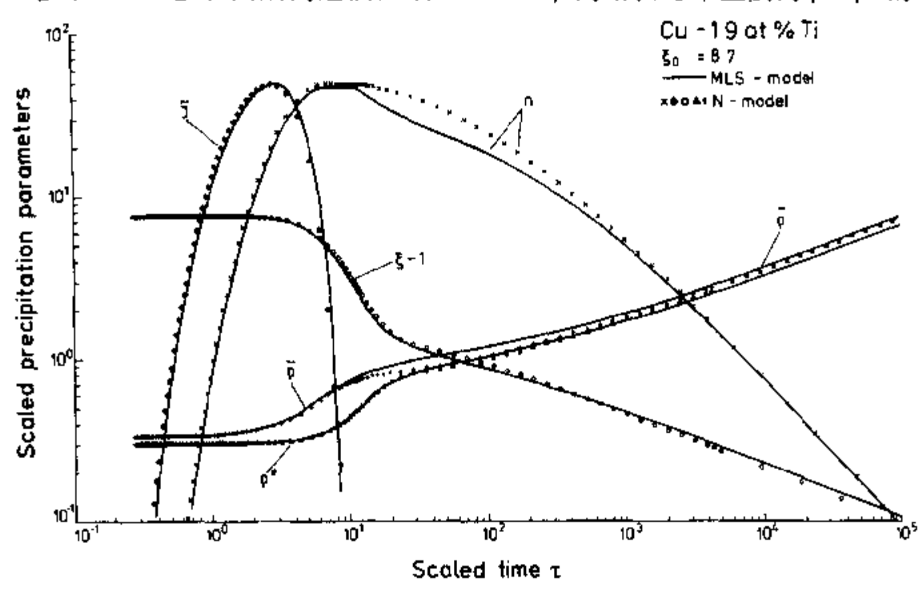


图4-51 根据 N 模型和 MLS 模型计算得的几个标度沉淀相参数随标度时间的演化。ξ_0和 $\sigma_{\alpha\beta}$的值取自350℃下时效的 Cu-1.9at.%Ti 合金的数据

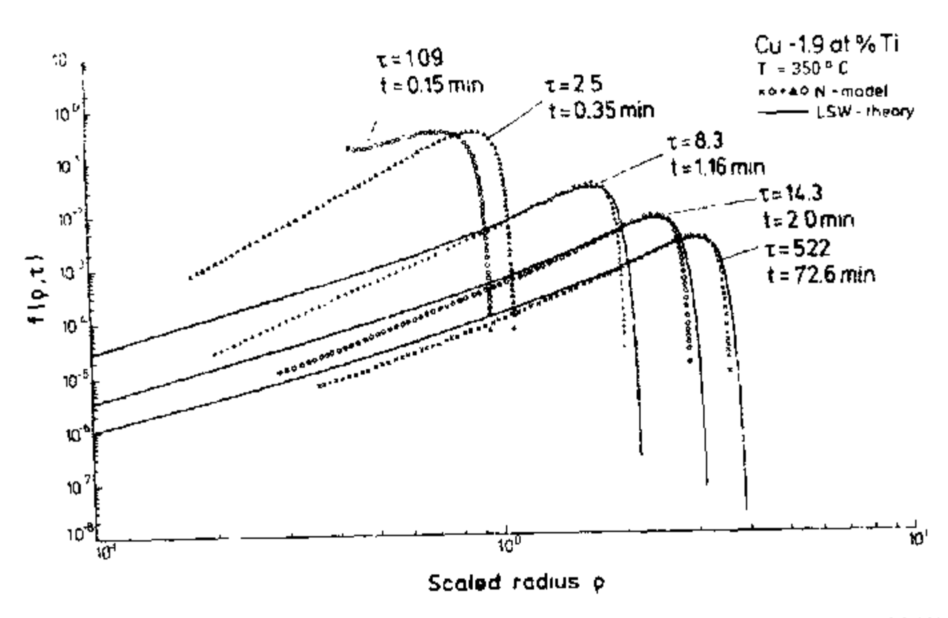


图4-52 对Cu-1.9at.%Ti合金由N模型计算得的标度尺寸分布函数随时效时间的演化。为比较起见，在$N_v(t)$和$\bar{R}(t)$已知时由式（4-64）求得的分布函数$f_{LSW}(\rho,\tau)$也绘于图中。$D=2.5\cdot10^{-15}cm^2/s$

断溶解控制，受基体原子添加控制的程度较小，尽管其过饱和度仍然有20%左右。在过渡期、真实分布函数$f(\rho,\tau)$不断地向LSW理论给出的分布函数（图4-52）靠近。不过，此时的f_{LSW}［式（4-64）］仍然不是一个好的$f(\rho,\tau)$近似。这一点很明显是吉布斯-汤姆孙方程［式（4-46b）］线性化处理的影响，LSW理论就是基于这一近似。最后，当$\tau\rightarrow\infty$时，$d\bar{\rho}^3/d\tau$渐近地趋于一常数，表明沉淀反应已经在粗化的渐近限内，此时过饱和度已接近为零。在这一区段，f_{LSW}已经是$f(\rho,\tau)$很好的近似，只是在小颗粒段有小的偏离。

•p.286•

4.7.4.2 MLS模型和N模型的比较

在MLS模型和N模型中沉淀反应始于同一成核速率和集团尺寸。因此可以预料两模型给出的结果应是相同的，事实上图4-51的结果也正如此。在长大阶段后期开始出现$\rho<\rho^*$颗粒的溶解。问题是MLS模型只将$\rho>\rho^*$的颗粒计为沉淀相（式（4-68）），并进一步假设$f_t(\rho=\rho^*)$与$1/(\bar{\rho}-\rho^*)$成正比（式（4-67））。就这一阶段而言，这是一个不合理的近似，因为从N模型的结果可以知道$f(\rho\rightarrow\rho^*\tau)$段的斜率很陡，数目密度$n(\rho=\rho^*)$很小。这些事实使得MLS模型给出的数目密度随时间减小之速率常数明显偏大，从而使得长大阶段后期（$\tau\approx15$）$\bar{\rho}$的增长速率也明显偏大。

•p.287•

由于参数b特定取值［式（4-67）］，MLS模型的粗化速率才渐近地靠近LSW理论给出的α_{LSW}值［式（4-62a）］。只在这一渐近极限下两模型给出的平均半径和粗化速率才相同，此时N模型与LSW理论一样给出$\bar{\rho}\approx\rho^*$，而MLS模型给出$\bar{\rho}-\rho^*$为常，即$\bar{R}_{LS}>R^*$，正如式（4-68）所要求的。

可以断言MLS模型使我们可以很好了解沉淀反应全过程，它所需的计算时间也比N

模型为短。不过，由于所引入的一些简化假定，它给出的沉淀反应动力学就没有N模型给出的精确。这种情况对那些 $f(\rho, \tau)$ 形状十分极端的分解阶段就特别明显，例如在上面作为例子讨论过的后期长大阶段结果就说明了这一点。

4.7.4.3 长大和粗化阶段的开始及实验鉴别

下面我们将比较MLS模型和N模型的计算结果和Cu-1.9at.%Ti合金在350℃下沉淀反应早期的场离子显微术原子探针探测结果（von Alvensleben和Wagner，1984）。

图4-53给出了按实际物理单位标注的 R^* 和 $\bar{R}$ 随时间的演化。N模型再一次很好地解释了这些实验数据。图中也给出了既非属于早期或核阶段也非属于长大阶段，而是长大阶段刚刚完结时（$t=2.5$min）的实验数据。图4-54（a）则给出了 $\bar{R}^2$ 作为时间的函数，可以看出在 $t\approx0.7$min到1.2min阶段 $\bar{R}^2$ 随 t 线性变化，如式（4-41）所示那样。因为对Cu-1.9at.%合金这一时段仅0.5min，KW认为时间太短，不足以从实验上揭示 $\bar{R}^2\sim t$ 的规律；事实上，KW应用N模型分析过的许多合金都是这种情况。而且，从图4-54（a）求得的直线段斜率为0.88nm²/min，而由式（4-47）计算得的对应长大速率是2.5nm²/min（$c_\alpha^e=0.22$at.%，$c_p=20$at.%，$D=2.5\times10^{-15}$cm²/s）。这一结果表明不存在式（4-47）能够圆满描述的长大阶段。换言之，推导式（4-47）时所作的理想化处理不符合Cu-1.9at.%Ti合金的真实情况。但是，如果将式（4-43）中的 $\bar{c}(t)$ 和 c_R 分别用其平均值代替，在

·p.288·

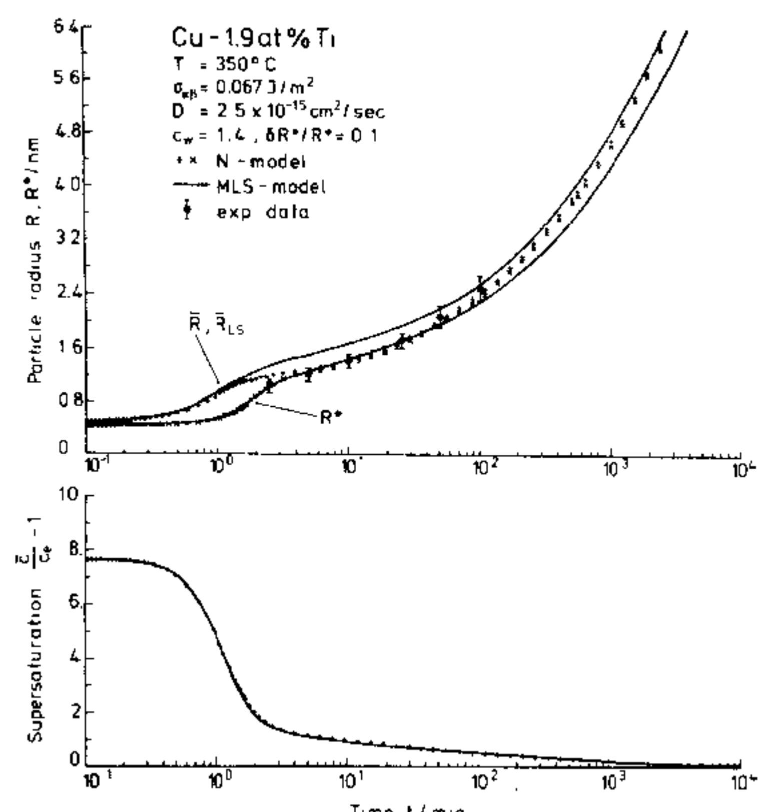


图4-53 给定热力学数据时由N模型和MLS模型计算得的Cu-1.9at.%Ti合金中 $\bar{R}$, R^* 和 R_{LS} 以及相对过饱和度随时效时间的变化。图中还给出了 $\bar{R}(t)$ 的实验结果（据von Alvensleben和Wagner，1984）

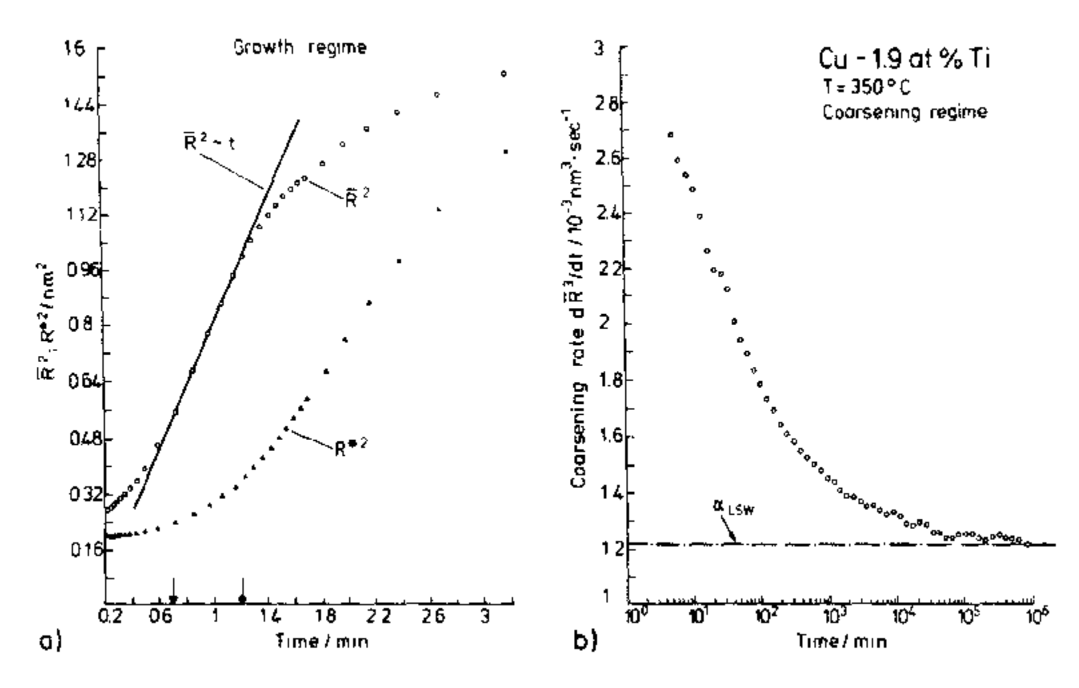


图4-54 (a)Cu-1.9at.%Ti 合金在长大区域 R^2和 R^{*2}随时效时间的变化。两箭头标示出了这一区域，其中沉淀动力学满足幂律 $\bar{R}\sim t^{1/2}$，(b)粗化速率 dR^3/dt 随时效时间的变化；α_{LSW}为 LSW 理论给出的值

$\bar{R}^2\sim t$ 成立的时段内设 $\lambda_i=\sqrt{k}$ 就可以由式（4-41）求得长大速率的值（0.104nm^2/min），它仅比实际值大16%。

图4-54b 绘出了粗化阶段速率常数 $d\bar{R}^3/dt$ 与时间 t 的关系。很明显，对 Cu-1.9at.% Ti 合金由 LSW 理论给出的速率常数 $\alpha_{LSW}=1.2\cdot10^{-24}$cm^3/s 只有在时效时间延至≈$10^4$min 时方可达到；而此时 $\bar{R}$ 已经长大到≈6.4nm。这一结果反映了式（4-46）线性化处理的影响，由此 KW 推断只要

$$\bar{R}\geq 13\frac{V_m\sigma_{\alpha\beta}}{R_g T} \tag{4-79}$$

•p. 289•

时 LSW 理论所给出的速率常数就是正确的。如果这一关系被满足，则 $f(R,t)$几乎与 f_{LSW}等同，且 $\bar{c}/c_\alpha^e\approx1$。

根据 N 模型的结果，粗化早期阶段沉淀动力学与 LSW 理论有很大的偏离（如图4-54b 所示）。所以，现在广为应用的基于式（4−62）和式（4-63）来进行 LSW 分析以确定 D 和 $\sigma_{\alpha\beta}$的做法不应针对于早期粗化阶段，因为此时这一关系不满足。

4.7.4.4 从实验数据导出界面能和扩散常数

KW 是将由 N 模型求得的 $\bar{R}$（t）和 N_v（t）分别与实验数据拟合来求得 $\sigma_{\alpha\beta}$和 D 的。图4-55所示是根据 N 模型和 MLS 模型计算得的 N_v 和 J^* 随时效时间的变化，对应的实验数据也在图中给出。沉淀反应的颗粒数目密度峰值 $N_{v,max}$将由 ΔF^*通过成核速率式（4-28）来控制。因为 $\Delta F^*\sim\sigma_{\alpha\beta}^3$［式（4-20）］，$N_{v,max}$对界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$的取值非常敏感。$N_{v,max}$对 $\sigma_{\alpha\beta}$的这种强烈依赖性为图4-55清楚表明，图中示出在 $\sigma_{\alpha\beta}=0.067$J/m^{2}时 N_v 的计算值与实验

值吻合得很好，而当 $\sigma_{\alpha\beta}=0.071\text{J/m}^2$时这种吻合就很差了。另一方面，$D$ 变化时也导致整条曲线沿时间轴移动。因此，通过将计算所得的 $\bar{R}(t)$ 和 $N_v(t)$ 与实验曲线的拟合可以分别精确地决定 $\sigma_{\alpha\beta}$和 D 的值。

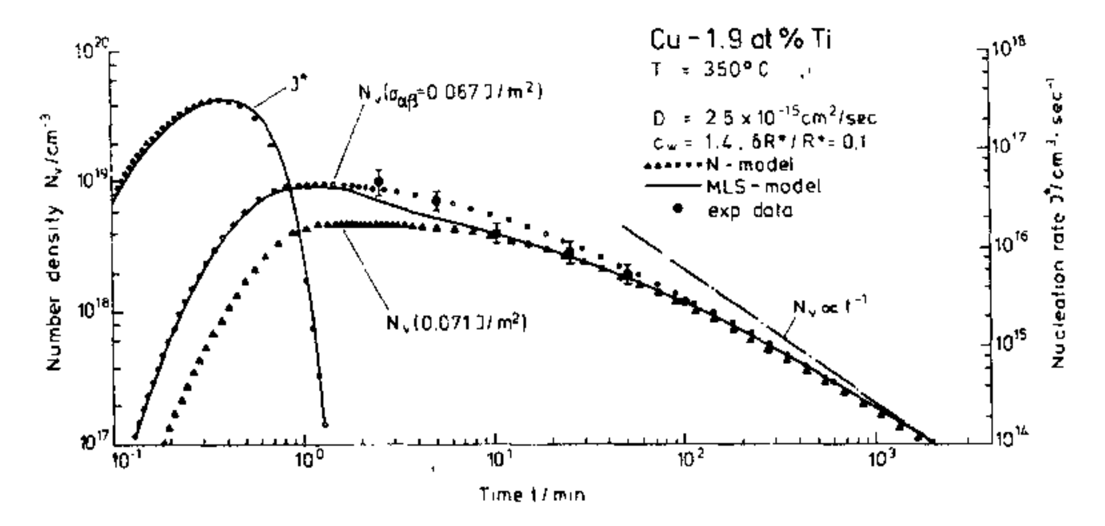


图4-55　由 N 模型和 MLS 模型计算得的 Cu-1.9at.%Ti 合金 N_v 和 J^* 随时效时间的变化，$\sigma_{\alpha\beta}=0.067\text{J/m}^2$；取此值时计算的 $N_v(t)$ 曲线与实验数据吻合的很好；而 $\sigma_{\alpha\beta}=0.071\text{J/m}^2$时两者吻合得很差

已经根据 N 模型对很多不同的两相合金分解动力学数据进行了解释。表4-3给出了每一合金的界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$和共格混溶隙的宽度。很明显，$\sigma_{\alpha\beta}$和成分宽度之间有很高的相关性，即混溶隙越宽，界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$就越大。这同界面能的有关理论预测是一致的（这方面的详细讨论请参见 Lee 和 Aaronson，1980)。

·p. 290·

表4-3　不同两相合金混溶隙宽度和共格界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$的相关性

（数据由 N 模型通过与实验数据拟合而得到）

合金系统 (at.%)	时效温度 (C)	沉淀相成分/类型	共格混溶隙宽度 (at.%)	共格界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$ (J/m²)
Ni-14Al[1]	550	γ'-Ni_3Al	≈15	≈0.016
Ni-26Cu-9Al[2]	550	γ' $(Cu, Ni)_3Al$	≈20	≈0.052
	540	未定	≈20	≈0.050
	580	未定	≈20	≈0.052
Cu-1.9Ti[3]	350	β'-Cu_4Ti	≈20	≈0.067
Cu-2.7Ti[4]	350	β'-Cu_4Ti	≈20	≈0.067
Cu-1.5Co[5]	500	>95at.%Co	≈95	≈0.171
Fe-1.4Cu[6]	400，500	>98at.%Cu	≈100	≈0.250
Fe-0.64Cu[6]	400	>98at.%Cu	≈100	≈0.250

1　Wendt，Haasen，1983 (AFIM)；
2　Liu，Wagner，1984 (AFIM)；
3　v. Alvensleben，Wagner，1984 (AFIM，CTEM)；
4　Eckerlebe，Kampmann，Wagner，1986 (SANS)；
5　Gust，1986，未发表（磁性测量）；
6　Kampmann，Wagner，1986 (SANS)。

4.7.5 淬火过程中已预分解合金的分解动力学

N 模型的多用性还表现在它应用于预测淬火过程中已预分解合金的沉淀动力学。对 Cu-2.9at.%Ti 合金的应用就是一个例子，其分解反应最近由 Kampmann 等利用 SANS 技术进行了研究。他们发现试样的冷却速率不足以防止淬火过程中 Cu_4Ti 沉淀相形成；事实上，正如图4-56所示的，淬火过程中溶质浓度由 c_0=2.9at.%Ti 下降到2.2at.%Ti。进一步时效使得过饱和度通过新的集团形成和已有集团的长大而连续下降。350℃时效≈100min 后在 c'^{e}_{α}≈0.22at.%Ti 处达到介稳态 β′固溶线（参见4.2.1节）。

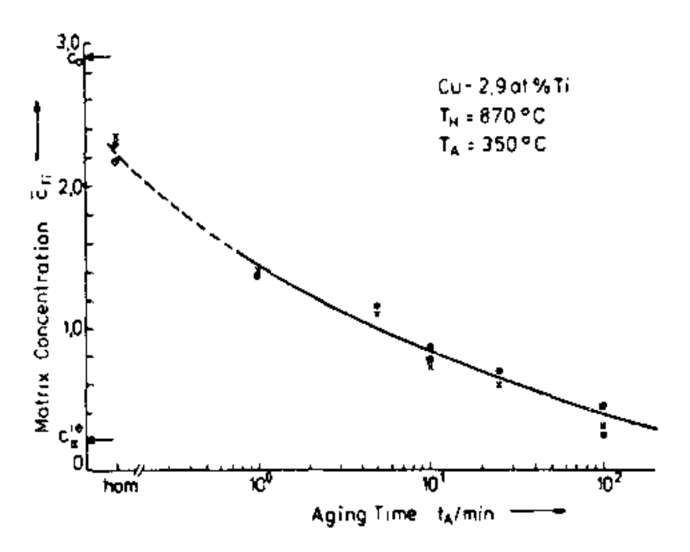


图4-56 基体中溶质浓度随时效时间减小，根据 SANS 曲线的劳埃散射(⊙)，积分强度（×）和 Guinier 近似（●）来确定的数据

·p.291·

由实验确定的沉淀相数目密度，平均半径和过饱和度动力学行为分别示于图4-57(a—c)，并与 N 模型的计算相比较。在计算时考虑了 SANS 测量的结果，它表明均匀试样中已有 $\bar{R}$≈2.7nm 的集团约$2\cdot10^{25}/m^3$个。它们可以通过消耗基体中的溶质原子立即获得长大。而且，t=0时样品的过饱和度仍然足够高，使得系统以成核速率 J^* 形成新的小尺寸核心（图4-57a）。所以在时效开始的数分钟内集团数目密度增加。此时合金含有某种双模集团分布：较大集团在淬火过程中小过饱和度下形成，而较小集团在350℃下通过成核形成。由于新集团的成核和已有集团的长大，使得过饱和度及至成核速率迅速下降；时效≈3min 后成核看起来已经停止。≈10min 后与过饱和度通量相关联的临界半径 R^* 已经达到总体尺寸分布的平均值 $\bar{R}$。在此时刻，R^* 已经超过那些新成核集团的平均半径，而它们的重新溶解导致 N_v 的进一步下降。体系集团尺寸分布又一次由淬火过程中形成的较大沉淀相所决定。直到约500min 后 N_v 随时间下降，如 LSW 理论所预言的那样。

·p.292·

考虑到 SANS 实验，特别是 SANS 数据处理的准确性，取界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$=0.067J/m²时实验测得的动力学数据和 N 模型的计算结果符合得相当好。此界面能与较稀的 Cu-1.9at.%Ti 合金中确定的界面能数据相同（4.7.4.4节）。在早期（t≤10min），实验测得

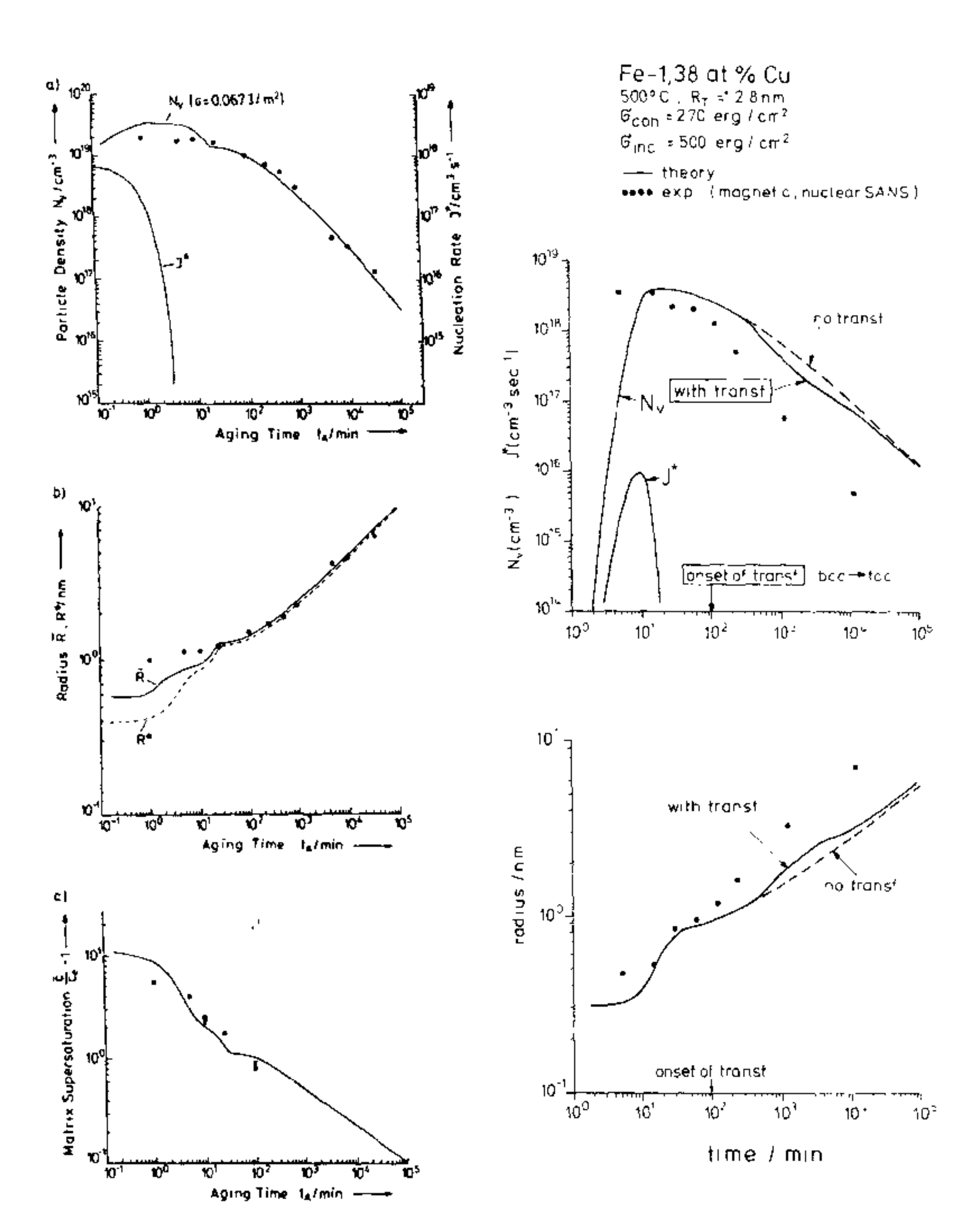


图4-57 (a) 集团数目密度 N_v 和成核速率 J^*，(b) 集团平均半径 $\bar{R}$ 和临界半径 R^*，(c) 体系过饱和度随时间的演化。离散点为 SANS 实验结果；实线为计算结果

图4-58 对 Fe-1.38at.%Cu 合金由 N 模型计算得的沉淀相数目密度（上图）及其平均半径（下图）的动力学演化。实心点为核、磁 SANS 实验数据。虚线表示未考虑富铜颗粒的 b.c.c.→f.c.c. 转变时的计算结果

的 R 明显大于理论值，这种偏差很明显归因于颗粒的散射能力按 R^6 变化这一事实；所以 $t \leq 10$min 时所确定的仅仅只是双模分布中的较大颗粒半径。体系扩散系数（$D=3\cdot10^{-16}$ cm^2/s）发现比 Cu 1.9at.%Ti 合金小一个≈10的因子（4.7.4.4节）。尚不可能确定 D 值的这种差别是 D 依赖于浓度所致还是两合金均匀化温度不同所致（Cu-2.9at.%Ti：$T_H=780$℃；Cu-1.9at.%Ti：$T_H=910$℃）。

4.7.6 颗粒共格失配对沉淀动力学的影响

·p.293·

许多两相合金在颗粒长大到一定大小 R_T 时将丧失共格性（4.2.1节）。由此导致界面能增加和溶解限减小，使得相对于共格情况而言非共格显微组织继续粗化的驱动力提高和粗化动力学加速。本数值模型也可以解释这一效应。对 Fe-1.38at.%Cu 合金在500℃下时效的结果示于图4-58。由 CTEM 分析推知富铜颗粒在 $R_T\approx2.8$nm 时从介稳态的 b.c.c. 结构转变为 f.c.c. 平衡结构。相应的共格失配只是在颗粒数目密度远低于最大数目密度 $N_{v,max}$ 时才出现（图4-58）。按照4.7.4.4节叙述过的步骤，按 N 模型拟合共格系统的动力学实验（SANS）数据就可以求得共格界面能。其值 $\sigma_{\alpha\beta}\approx0.27J/m^2$ 远小于对 Fe—Cu 系统热力学分析而求得的非共格界面能值 $\sigma_{\alpha\beta}^{inc}\approx0.50J/m^2$（Kampmann 和 Wagner，1986）。如图4-58所示，共格失配导致生长动力学加速。不过，这还不足以完全弥合图4-58所示实验动力学数据和理论计算结果间的差别。由于理论预言的动力学比之实验测得的要缓慢得多，我们或许可以猜测所出现的差别归因于忽略了颗粒间的交互作用。然而，Fe-1.38at.%Cu 合金第二相体积分数 $f_p\approx1\%$，分析图4-44发现考虑这一有限体积效应只使粗化速率提高到原来的1.3倍，而要弥合沉淀后期 N 模型和 SANS 实验结果的差别却要求粗化速率提高约10倍。目前尚不能确定所出现的差别是否是因为考虑了有限体积效应的理论还不充分，还是因为在晶格缺陷处存在异质沉淀。

初步来看，图4-58所示实验测得的动力学数据或许可以根据式（4-62）来进行 LSW 式的分析。但是，分析 $t\gg10^3$min 时的 SANS 数据，给出的颗粒尺寸分布宽度（标准偏差：$\sigma\approx0.31$）较之 LSW 理论及其改进模型所给出的宽度（$\sigma\approx0.23$）宽得多。而且所测得的过饱和度也远非接近于零。所以对实验数据进行 LSW 分析的条件并非完全满足。

4.8 自相似性，动力学标度和指数近似

4.8.1 动力学标度

根据 LSW 理论及其向有限体积分数情况的推广（4.6节），相对颗粒尺寸 $R/\bar{R}$ 的分布随时间演化在长时间时效后将趋于一渐近的、与时间无关的形式（式（4-64）），其特定形状只决定于沉淀相体积分数（图4-45）。$f(R/\bar{R})$ 的最终时间不变性反映了这样一个事实，就是一旦沉淀相体积分数达到其平衡值，沉淀相显微组织构造的连续变化在统计意义上是几何相似的，即所有不同时间的显微组织在某个尺度上是统计均匀一致的，这一尺度较显微组织某个特征尺度要大得多，这个特征尺度可以是平均颗粒尺寸 $\bar{R}$ 或平均颗粒中心间距 $\bar{L}=N_v^{-1/3}$。显微组织演化的这种自相似性可以用其结构函数 $S(\kappa,t)$ 的动

力学标度来表述 (Binder 和 Stauffer, 1974; Binder 等, 1978)。Furukawa (1981) 提出在某一过渡时间 t_0 后 $S(\kappa, t)$ 满足下列形式的标度律:

$$S(\kappa,t)=l^3(t)\tilde{F}(\kappa\cdot l(t));t\geq t_0 \quad (4\text{-}80)$$

$\tilde{F}(\kappa\cdot l(t))\equiv\tilde{F}(x)$ 是与时间无关的标度函数。作为标度参数, $l(t)$ 表示某一特征尺度,它独自包含了 $S(\kappa, t)$ 对时间的依赖关系。

· p. 294 ·

分解后期标度假设式(4-80)有效性的强烈理论支持首先来自于二元模型合金随时间演化的 Monte Carlo 模拟(4.5.6 节)。从这些模拟可以得出 $\tilde{F}(x)$ 虽然依赖于初始过饱和度,但这种依赖关系很弱,至少在小 x 值时是如此 (Lebowitz 等, 1982); 大 x 值时,标度函数似乎是普适的,它不依赖于温度和体积分数,甚至不依赖于合金本身 (Fratzl 等, 1983)。类似于小角散射的 Porod 规律,在此时段 $\tilde{F}(x)$ 按 x^{-4}衰减。

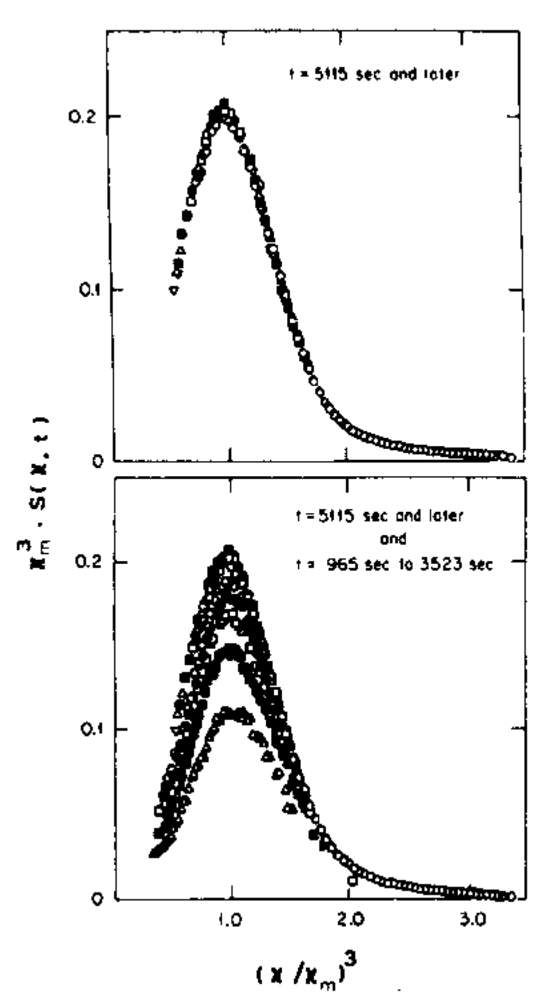


图 4-59 Mn-33at.%Cu 合金在 450℃时效时标度函数 $\tilde{F}(\kappa/\kappa_m)=\kappa_m^3S(\kappa, t)$ 随时间变化。在后期 (t>5115s) $\tilde{F}(\kappa/\kappa_m)$ 已与时间无关,因此动力学标度成立(上图)。较早期的结构函数 (965, 1602, 2239, 2886 和 3532s) 仍然未显示标度行为(下图)(据 Gaulin 和 Spooner, 1987)

用来检验标度行为有效性的实验中, $l(t)$通常与 Guinier 半径或平均颗粒半径、或者是 κ_m^{-1} 或是 κ_m^{-1} 相关联,如果 κ_m 和 κ_1 分别表示 S (κ, t) 的最大值位置及其一级通量。此时,简单地将 κ_m^{-1} 对 κ/κ_m 作图即得标度函数 $\tilde{F}(x)$。如果标度成立, $\tilde{F}(x)$ 与时间无关*。在最初的过渡阶段之后标度态事实上已被观测到存在于玻璃系统 B_2O_3—PbO—Al_2O_3 (Craievich 等, 1981, 1986) 和一些两相合金系统如 Mn—Cu (图 4-59), Al--Zn (如 Simon 等, 1984; Hoyt 和 de Fontaine, 1989), Ni—Si (Polat 等, 1989) 体系之中。在一些三元合金如 AlZnMg (Blaschko 和 Fratzl, 1983) 中也观测到了动力学标度行为。对 CuNiFe 合金,利用非常规 SAXS 进行了研究 (Lyon 和 Simon, 1987),发现只有偏结构函数满足标度行为,说明这一系统并非如伪二元系统那样。对 Fe—Cr 的研究结果相互矛盾。与 Katano 和 Iizumi (1984) 及 Furusaka 等 (1986) 相反, La Salle 和 Schwartz 报道动力学标度不成立。Fe—Cr 合金在 500℃时效时分解动力学十分缓慢,很有可能是在所

* 为了检验实验数据是否满足标度律, Fratzl 等 (1983) 提出了一直接了当的方法,通过它可以避免导出 R_G、$\bar{R}$、κ_m 或 κ_1,而直接作图求得 $\tilde{F}(x)$。

选的最长时效时间之前（100h）系统仍然未达到显微组织呈现自相似性的标度区域。

· p. 295 ·

原理上讲，结构函数 S（κ，t）包含了分解合金结构参数的所有信息，如 f（R，t），N_v（t），$\bar{R}$（t）及形貌等，比如说，这些参数或许控制了合金的力学性质。而实际上，从实验数据通常只能导出 $\bar{R}$ 和 N_v（t）而非 f（R，t）和形貌信息。这主要是由于我们缺乏颗粒间干涉函数的知识，而它却包含沉淀相显微组织的空间相关性，表现为系统较稀时 S（κ，t）曲线中出现最大值。而且，常规小角散射实验测量 S（κ，t）所能覆盖之 κ 区域有限，还有大的背景散射，这些常常使得获取有关沉淀相显微组织的定量信息变得十分困难。

从实际角度看，标度分析有时允许提取 S（κ，t）中所含的全部信息。只要能在第一原理基础上给出 $\bar{F}$（x）的精确形式，它就可以与实验数据相比较并比较不同材料所测得的 S（κ，t）曲线。但是，到目前为止，还未做到这一点。有鉴于此，已经构造了一些关于 $\bar{F}$（x）的唯象理论（Furukawa 等，1981；Hennion 等，1982），其中 Rikvold 和 Gunton（1982）的模型可以说是最便于与实验数据进行比较的模型之一，因为它只含有沉淀相体积分数这一个参数。这一模型假定两相显微组织由球状第二相颗粒'气'构成（其散射因子相同），每一颗粒为溶质贫乏区所包围。对基于不同颗粒间距的颗粒对分布几率作了简单的近似之后得出了 $\bar{F}$（x）的精确解析式。不过，也因为所作的一些假定，Rikvold-Gunton 模型的应用仅限于沉淀相体积分数较低的情况。尽管这一模型很简单，理论给出的 $\bar{F}$（x）和由计算机模拟所得的标度函数以及分解合金 Al—Zn 和 Al—Ag—Zn 的 S（κ，t）曲线的标度分析结果之间一致性尚及人意（Simon 等，1984）。与此相反，最近对 Al—Zn 合金（Forouhi 和 de Fontaine，1987）和 Ni—Si 合金（Chen 等，1988）的研究理论给出的 $\bar{F}$(x)明显较实验结果为宽，对硼酸盐玻璃的标度分析也不能证实理论得出的$\bar{F}$（x）表达式（Craievich 等，1986）。这种差别也许源于对所选几率分布所作的假定不充分，其中忽略了长程交互作用，或者是沉淀相形貌偏离球形，如 Al—Zn 合金片状沉淀相。

· p. 296 ·

综上所述，较合理的说法是，标度分析在当前所提供给冶金学家的有关沉淀相显微组织及其动力学演化的知识并不比标度假设提出以前对 S（κ，t）曲线进行常规分析所能得到的多。我们感到应用直接成像手段，如 CTEM 和 AFIM 更易于获得有关两相显微组织的尺寸分布、形貌和沉淀相空间组态的精确信息，特别是动力学标度只在时效后期才被满足，而此时沉淀相显微组织一般而言容易为这些手段成像和分辨。再者，一旦动力学标度被满足，系统已接近渐近限，这时已能够应用 LSW 理论及其推广模型对进一步时效动力学演化进行预测。

4.8.2 幂律近似

到目前为止尚无明确假设来描述所选特征尺度与时间的关系，比如说标度律式（4-80）中的 κ_m^{-1}（t）。又因为沉淀相显微组织的自相似性，及至标度律已经是 LSW 粗化理论的内秉性质［式（4-64）］，动力学标度的有效时段与粗化的 LSW 时段相重合。因此，预料 κ_m^{-1} 将简单地呈现幂律行为

$$\kappa_m^{-1}(t) \sim t^a \tag{4-81}$$

指数 $a=1/3$。由此可知，如果标度成立，结构函数的最大值必定按

$$S_m(t) \sim t^b \quad (4\text{-}82)$$

随时间演化，满足 $b=3a$ [式（4-80）]。这样一个幂律行为常常为那些已在标度时段内时效材料之散射实验进一步证实，计算机模拟在揭示标度成立的同时也再一次证实了幂律行为（如 Lebowitz 等，1982）。

相分离动力学的最新理论进展给出了不同的 a 值。在集团扩散和凝结模型基础上（4.6.4 节），Binder 及其合作者指出在相分离中期较低和中间温度下分别有 $a=1/6$ 和 $a=1/5$或 1/4（Binder 和 Stauffer，1974；Binder，1977；Binder 等，1978），如图 4-31（b）所示，用幂律来近似 S_m（t）虽显示了某些曲率，却给出 $b=0.7$ 而不是标度所给出的 0.48。描述粗化早期阶段的 LBM 失稳分解理论（4.5.4 节）给出 $a=0.21$。正如 4.5.6 节中已提到，这些值与根据幂律规律拟合计算机模拟数据所给出的值符合得很好（依过饱和度和'时效温度'不同，$a=0.16$ 到 0.25，$b=0.41$ 到 0.71）。

受理论工作启发，许多合金散射实验结果都根据幂律规律来解释。常常报道存在两个 a 值不同的动力学区域（如图 4-32b）。在早期，a 在≤ 0.1 和≈ 0.2 范围内变化，而到后期，发现 a 和 b 接近于 LSW 理论预言的 1/3 和 1。有时人们将这作为第一阶段以集团扩散和凝结机制（4.6.4 节）为主的证据（如 Katano 和 Iizumi，1984），在第二阶段演化就按单一溶质原子蒸发和凝结的 LSW 机制进行。

• p. 297 •

然而，关于 $S_m(t)$和 $\kappa_m(t)$存在两个不同的动力学区域，且每一区域都可以很好地由幂律规律来描述的解释是相当值得商榷的。仔细检验 $S_m(t)$和 $\kappa_m(t)$曲线[如图 4-32(b)]，在达到标度态之前总是呈现某种曲率。这清楚地说明指数 a 和 b 是与时间相关的；所以除开 LSW 区域之外，幂律近似必须看作是对分解固体动力学演化过程很不恰当的描述，它通常也无法揭示在某一时效阶段何种特定长大机制是主要的。当应用 N 模型（4.7.3 节）来导出指数 $a(t)=\partial\log\bar{R}/\partial\log t$ 时就很明显地看到这一点。因为 N 模型将成核、长大和粗化看作是伴随过程，其基础是单一的生长机制 LSW 理论意义上的单一原子蒸发或

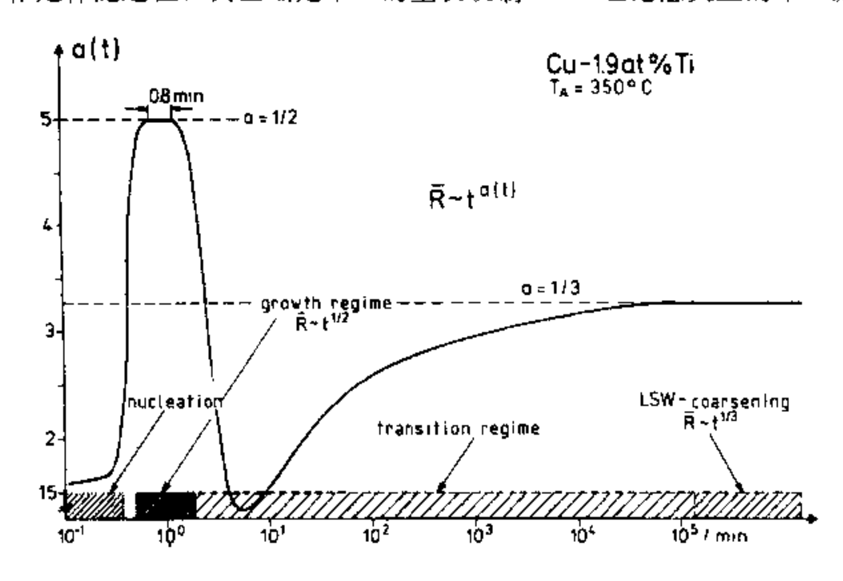


图 4-60　根据 N 模型对 Cu-1.9at.%Ti 合金计算求得的时间指数 a 随时效时间的变化

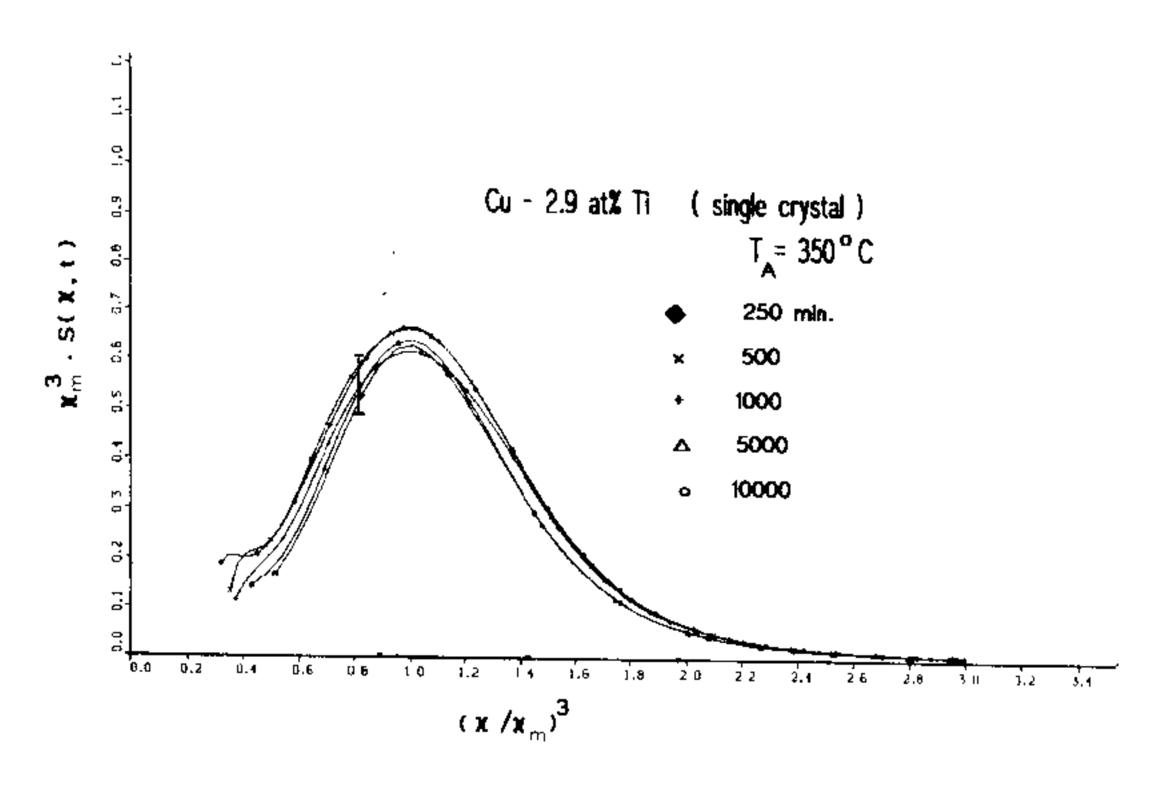


图 4-61 t=250min 后 Cu-2.9at.%Ti 合金结构函数的动力学标度（据 Eckerlebe 等，1986 的 SANS 实验结果）

凝结，所以将 a（t）对 t 作图就可以仔细检验任意一点幂律近似的有效性。图 4-60 显示出对 Cu-1.9at.%Ti 合金所作的这种分析，N 模型已经很好地解释了这种合金的动力学数据（参见图 4-53 和 4-55）。在成核区结束之前，a（t）迅速从≈0.15 增加到最大值 a=0.5，显示颗粒是扩散控制长大。在长大延续阶段这一合金的 $\bar{R}$ 按抛物线幂律 $\bar{R}\sim t^{1/2}$演化的时段很短（参见 7.4.3 节）。在长大阶段结束时颗粒数目密度达到最大值（图 4-55），a（t）在 250s 内下降到 0.1 以下。在随后的中期过渡阶段，$a(t)$连续增加直至缓慢地达到 LSW 粗化区域，这时动力学标度才成立。很明显，从长大阶段开始到 LSW 阶段，没有一个时段观测到幂律行为。另一方面，从图 4-60 或许可以推断在时效中间阶段，如果实验所取的时段很短，$\bar{R}$ 的动力学演化可以人为地按幂律来解释；此时导出的指数可以是 0.15 和 0.33 间的任一值。所以，如果动力学实验的时段选取不合适，即使不存在集团扩散-凝结机制也可以导出 a≈0.2。正如在 7.4.3 节中已指出的，随过饱和度增加满足 $\bar{R}\propto t^{1/2}$的长大时段完全消失，a（t）只能是取零和 1/3 间的值。而且 a<1/3 的过渡区域也变短。此时，LSW 粗化和动力学标度在很短的时效时间后就可以达到。这一事实示于图 4-61，这里 Cu-2.9at.%Ti 合金在 350℃时效≈250min 后已满足动力学标度，而较稀的 Cu-1.9at.Ti 合金要时效≈5·10^4min 后才达到动力学标度。

· p. 298 ·

4.9 致谢

作者感谢 R. Bormann 教授和 H. Mertins 博士对本章所提的宝贵意见，感谢

Ch. Koerten，E. Schroeder 和 H. Schuett 女士在准备手稿时所表现的耐心和提供的帮助。还要感谢德国特殊研究计划（莱布尼兹项目）对本工作所给予的支持。

4.10 参考文献

Aalders, C., Van Dijk, S., Radelaar, S. (1984), in: *Decomposition of Alloys: The early stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Ocford: Pergamon Press, pp. 149—155.

Aaron, H. B., Fainstain, D., Kotler, G. R. (1970), *J. Appl. Phys.* 41, 4404.

Aaronson, H. I., Russell, K. C. (1982), in: *Solid-State Phase Transformations*: Aaronson, H. L., Laughlin, D. E., Sekerka, D. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warendale: Met, Soc. AIME, pp. 371－399.

Aaronson, H. I., Kinsman, K. R., Russell, K. C. (1970a), *Scri. Metall.* 4, 101.

Aaronson, H. I., Laird, C., Kinsman, K. R. (1970b), in: *Phase Transformations*: Aaronson, H. I. (Ed.). Metals Park, Ohio: Am. Soc. of Metals, pp. 313－396.

Acuna, R., Craievich, A. F. (1979), *J. Non-Cryst. Solids* 34, 13.

Agarwal, S. C., Herman, H. (1973), in: *Phase Transitions and Their Application in Materials Science*: Henisch, H. R., Roy, R. (Eds.). New York: Pergamon, pp. 207 222.

Ardell, A. J. (1967), *Acta Metall.* 15, 1772.

Ardell, A. J. (1968), *Acta Metall.* 16, 511.

Ardell, A. J. (1970), *Met. Trans.* 1, 525.

Ardell, A. J. (1972), Acta Metall. 20, 61.

Ardell, A. J., Nicholson, R. B. (1966), *Acta Metall.* 14, 1793

Ardell, A. J., Nicholson, R. B., Eshelby, J. D. (1966), *Acta Metall.* 14, 1295.

Auger, P., Danoix, F., Menand, R., Bonnet, S., Bourgoin, J., Guttmann, M. (1989), in: *Proc. Intl. Workshop Intermediate Temperature Embrittlement Processes in Duplex Stainless Steels*. Oxford: In press.

Bartel, T. L., Rundman, K. B. (1975), *Metall. Trans.* 6A, 1887.

Bates, F. S., Wiltzius, P. (1989), *J. Chem. Phys.* 91, 3258.

Becker, R., Doring, W. (1935), *Ann. Phys.* 24, 719.

Beddoe, R., Haasen, P., Kostorz, G. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the early stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 233－238.

Biehl, K. -E. Wagner, R. (1982), in: *Solid-Solid Phase Transformations*: Aaronson, H. I., Laughlin, D. E. Sekerka, R. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society of AIME. pp. 185－189.

Binder, K. (1977), *Phys. Rev.* B15, 4425.

Binder, K. (1980), *J. Phys. (Paris)* c4, 51.

Binder, K. (1983), *J. Chem. Phys.* 79, 6387.

Binder, K. (1984), *Phys. Rev.* A29, 341.

Binder, K., Heermann, D. W. (1985), in: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*: Pynn, R., Skjeltorp. T. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 207－230.

Binder, K., Stauffer, D. (1974), *Phys. Rev. Lett.* 33, 1006.

Binder, K., Stauffer, D. (1976), *Advan. Phys.* 25, 343.

Binder, K., Billotet, C., Mirold, P. (1978), *Z. Physik* B30, 183－195.

Binder, K., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L., Marro, J. (1979), *Colloid Interface Sci.* 10, 173.

Blaschko, O., Fratzl, P. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 51, 288.

Blaschko, O., Ernst, G., Fratzl, P., Auger, P. (1982). *Acta Metall.* 30, 547.

Bonitiglioli, A. F., Guinier, A. (1966), *Acta Metall.* 14, 1213.

Bouchard, M., Thomas, G. (1975), *Acta Metall.* 23, 1485.

Bouchon, A., Bostel, A., Blavette, D. (1990), in: Proc. Int. Field Emission Symp.: Smith. G. D. W., Miller, M. K. (Eds.). *J. Phys.* (Paris), in Press.

Brailsford, A. D., Wynblatt, P. (1979), *Acta Metall.* 27, 489.

Brenner, S. S., Camus, P. P., Miller, M. K., Soffa, W. A. (1984), *Acta Metall*, 32, 1217.

Cahn, J. W. (1962), *Acta Metall.* 10, 179, 907.

Cahn, J. W. (1965), *J. Chem.* 42, 93.

Cahn, J. W. (1966), *Trans. AIME* 242, 166.

Cahn, J. W., Charles, R. J. (1965), *Physics and Chemistry of Glasses* 6, 181.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys.* 28, 258.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1959a), *J. Chem. Phys.* 31, 539.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1959b), *J. Chem. Phys.* 31, 688.

Cerri, A., Schmelczer, R., Schwander, P., Kostorz, G., Wright, A. F. (1987), in: *Proc. MRS Symp.*, Vol. 82: *Characterization of Defects in Materials*: Siegel, R. W., Weertman, J. R., Sinclair, R. (Eds.), Pittsburgh: Materials Research Society, p. 169.

Chan, K. S., Lee, J. K., Shiflet, G. J., Russell, K. C., Aaronson, H. I. (1978), *Met. Trans. 9A*, 1016.

Chen, H. (1986), *Scripta Metall.* 20, 1759.

Chen, H., Polat, S., Epperson, J. E. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furnkawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 245—250.

Cockayne, D. J. H., Gronsky, R. (1981), *Phil. Mag. A*44, 159.

Cook, H. E., (1970), *Acta Metall*, 18, 297.

Craievich, A. (1975), *Phys. Chem. Glasses* 16, 133.

Craievich, A. F., Olivier, J. R. (1981), *J. Appl. Cryst.* 14, 444.

Craievich, A., Sanchez, J. M. (1981), *Phys. Rev. Lett.* 47, 1308.

Craievich, A. F., Sanchez, J. M., Williams, C. E. (1986), *Phys. Rev. B*34, 2762.

Davies, C. K. L., Nash, P., Stevens, R. N. (1980), *Acta Metall.* 28, 179.

Davies, D. M., Ralph, B. (1972), *J. Microscopy* 96, 343.

de Fontaine, D. (1969), *Trans, AINME* 245, 1703.

de Fontaine, D. (1971), *J. Appl. Crystallogr.* 4, 15.

de Fontaine, D. (1973), *J. Phys. Chem. Sol.* 34, 1285.

Doherty, R. D. (1982), *Metal Science* 16, 1.

Doherty, R. D. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Cahn, R. W. Haasen, P. (Eds.), Vol. 2, Amsterdam: North Holland, Physics Publishing, pp. 933—1030.

Doi, M., Miyazaki, T. (1986), *Mater. Sci. Eng.* 78, 87.

Doi, M., Miyazaki, T., Wakatsuki, T. (1984), *Mater. Sci. Eng.* 67, 247.

Doi, M., Fukaya, M., Miyazaki, T. (1988), *Phil. Mag. A.* 57, 821.

Echerlebe, H., Kampmann, R., Wagner, R. (1986), *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*: Janot. C., Petry. W., Richter, D., Springer, T. (Eds.).) Berlin: Springer Verlag, pp. 66—72.

Enomoto, Y., Kawasaki, K., Tokuyama, M. (1987), *Acta Metall.* 35, 907, 915.

Epperson, J. E. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furnkawa, H. (Eds.), New York: Plenum Press, pp. 245—250.

Ernst, F., Haasen, P. (1988), *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 104, 403.

Ernst, F., Xiao, S. Q., Haider, F., Wilbrandt, P. -J. (1987), *Scri, Metall.* 21, 1189.

Eshelby, J. D. (1957), *Proc. R. Soc*, *A*241, 376.

Feder, J., Russel, K. C., Lothe, J., Pound, G. M. (1966), *Advan. Phys.* 15, 111.

Ferguson, P., Jack. K. H. (1984), *Phil. Mag. A*50, 221.

Ferguson, P., Jack, K. H. (1985), *Phil. Mag. A*52, 509.

Forouhi, A. R., de Fontaine D. (1987), *Acta Metall*, 35, 1863.

Frenkel, J. (1939), *J. Phys.* (*USSR*) 1, 315.

Fratzl, P., Lebowitz, J. L., Marro, J., Kalos, M. H. (1983), *Acta Metall.* 31, 1849.

Furukawa, H. (1979), *Phys. Rev. Lett.* 43, 136.

Furukawa, H. (1981), *Phys. Rev. A*23, 1535.

Furusaka, M., Ishikawa, Y., Yamaguchi, S., Fujino, Y. (1986), *J. Phys. Soc. Japan.* 55, 2253.

Gaulin, B. D., Spooner, S., Morii, Y. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59, 668.

Gerling, R., Schimansky, F. -P., Wagner, R. (1988), *Acta Metall.* 36, 575.

Gerold, V., Merz, W. (1967), *Scri. Metall.* 1, 33.

Glatter, O. (1982), in: *Small Angle X-Ray Scattering*, Glatter, O., Kratky, O. (Eds.), London: Academic, p. 167.

Gleiter, H. (1983), in: *Physical Metallurgy*; Cahn, R. W. Haasen, P. (Eds.). Vol. 1, Ansterdam; North Holland Physics Publishing, pp. 649—713.

Goldstein, M. (1965), *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 126.

Gronsky, R., Okada, M., Sinclair, R., Thomas, G. (1975), 33*rd ann. Proc*, *E. M. S. A.*, 22.

Grune, R. (1988), *Acta Metall.* 36, 2797.

Grune, R., Oehring, M., Wagner, R., Haasen, P.

(1985), in: *Rapidly Quenched Metals.* Vol. 1: Steeb, S., Warlimont, H. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 761—765.

Gunton, J. D. (1984). in: *Decomposition of Alloys: the early stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 1—10.

Haasen, P., Wagner, R. (1985), *Ann. Rev. Mat. Sci.* 15, 43.

Hashimoto, T., Itakura, M., Hasegawa, H. (1986a), *J. Chem. Phys.* 85, 6118.

Hashimoto, T., Itakura, M., Hasegawa, H. (1986b), *J. Chem. Phys.* 85, 6773.

Hennion, M., Ronzaud, D., Guyot, P. (1982), *Acta Metall.* 30, 599.

Herring, C. (1953), in: *Structure and Properties of Solid Surfaces*: Gomer, R., Smith, C. S. (Eds.). Chicago, IL.: Univ. of Chicago Press, pp. 5—149.

Hilliard, J. E. (1970), in: *Phase Transformations*: Aaronson, H. I. (Ed.). Metals Park, Ohio: Am. Soc. of Metals, pp. 497—560.

Hirata, T., Kirkwood, D. H. (1977), *Acta Metall.* 25, 1425.

Horiuchi, S., Izumi, F., Kikuchi, T., Uchida, K. (1984), *Phil. Mag.* A50, L29.

Hornbogen, E. (1967), *Aluminium* 43, 115.

Hoyt, J. J. (1989), *Acta Metall.* 37, 2489.

Hoyt, J. J., de Fontaine, D. (1989), *Acta Metall.* 37, 1611.

Hoyt, J. J., Sluiter, M., Clark, B., Kraitchman, M., de Fontaine, D. (1987), *Acta Metall.* 35, 2315.

Hoyt, J. J., Clark, B., de Fontaine, D. (1989), *Acta Metall.* 37, 1597.

Hütten, A., Haasen, P. (1986), *J. Phys. (Paris) C7*, 205.

Izumitani, T., Hashimoto, T. (1985), *J. Chem. Phys.* 83, 3694.

Jantzen, C. M. F., Herman, H. (1978), in: *Phase Diagrams: Materials Ccience and Technology*, Vol. 5 Alper, A. M. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 128—185.

Johnson, W. C. (1984), *Acta Metall.* 32, 465.

Johnson, W. C., Voorhees, P. W., Zupon, D. E. (1988), *Met. Trans.* 20A, 1175.

Kalos, M., Lebowitz, J. L., Penrose, O., Sur, A (1978), *J. Stat. Phys.* 18, 39—52.

Kampmann, R., Wagner, R. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the early stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 91—103.

Kampmann, R., Wagner, R. (1986), in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering*: Janot, C., Petry, W., Richter, D., Springer, T. (Eds.). Berlin: Springer Verlag, pp. 73—77.

Kampmann, R., Eckerlebe, H., Wagner, R. (1987), in: *Phase Transitions in Condensed Systems-Experiments and Theory*: Cargill, G. S., Spaepen, F., Tu, K.-N. (Eds.). *MRS-Symp. Proceeding*, Vol. 57: Materials Research Society, Pittsburgh, Pa., pp. 525—542.

Katano, S., Iizumi, M. (1982), *J. Phys. Soc. Japan.* 51, 347.

Katano, S., Iizumi, M. (1984), *Phys. Rev. Lett.* 52, 835.

Kaufman, L. (Ed.) (1977), *CALPHAD. t.* Oxford: Pergamon Press. (Volumes are published annually. from 1977 onwards)

Kaufman, L., Bernstein, H. (1970), *Computer Calculations of Phase Diagrams.* New York: Academic Press.

Kawasaki, K. (1966), *Phys. Rev.* 145, 224 and 148, 375.

Kawasaki, K. (1972), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena.* Vol. 2: Domb, C., Green, M. S. (Eds.). New York: Academic Press, P. 2.

Khachaturyan, A. G. (1983), *Theory of Phase Transformations in Alloys.* New York: John Wiley.

Khachaturyan, A. G., Hairapetyan, V. N. (1973), *Phys. Stat. Sol. (b)* 57, 801.

Kirkwood, D. H. (1970), *Acta Metall.* 18, 563.

Kuo, S. Y., Virkar, A. V. (1987), *J. Am. Ceram. Soc.* 70, C—125.

Langer, J. S. (1971), *Ann. Phys.* 65, 53.

Langer, J. S. (1973), *Acta Metall.* 21, 1649.

Langer, J. S. (1975), in: *Fluctuations, Instabilities, and Phase Transitions*: Riste, T. (Ed.). New York: Plenum Press, pp. 19—42.

Langer, J. S., Schwartz, A. J. (1980), *Phys. Rev.* A21, 948.

Langer, J. S., Bar-On, Miller, H. D. (1975), *Phys. Rev.* A11, 1417.

LaSalle, J. C., Schwartz, L. H. (1984), in: *Decomposition of Alloys: The early stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon

Press, pp. 104—109.

Laughlin, D. E. (1976), *Acta Metall*, 24, 53.

Laughlin, D. E., Cahn, J. W. (1975), *Acta Metall.* 23, 329.

Lebowitz, J. L., Kalos, M. H. (1976), *Scripta Metall.* 10, 9.

Lebowitz, J. L., Marro, J., Kalos, M. H. (1982), *Acta Metall.* 30, 297.

Lee, J. H., Johnson, W. C. (1982), in: *Solid-State Phase Transformations*: Aaronson, H. I., Laughlin. D. E., Sekerka, D. F., Wayman, C. M., (Eds.). Warrendale: Met. Soc. AIME, pp. 127—150.

Lee, J. K., Barnett, D. M., Aarsonson, H. I. (1977), *Metall. Trans.* 8 *A*, 963.

Lee, Y. W., Aaronson, H. I. (1980), *Acta Metall.* 28, 539.

LeGoues, F. K., Aaronson, H. I. (1984), *Acta Metall.* 37, 1855.

LeGoues, F. K., Aaronson, H. I., Lee, Y. W., Fix, G. J. (1982), in: *Solid-Solid Phase Transformations*: Aaronson, H. I., Laughlin, D. E., Sekerka, R. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warrendale: The Metallurgical Society of AIME, pp. 427—431.

LeGoues, F. K., Lee, Y. W., Aaronson, H. I. (1984a), *Acta Metall.* 321837.

LeGoues, F. K., Lee, Y. W., Aaronson, H. I. (1984b), *Acta Metall.* 321845.

LeGoues, F. K., Wright, R. N., Lee, Y. W., Aaronson, H. I. (1984c), *Acta Metall.* 32, 1865.

Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V. (1961), *Phys, Chem. Solids* 19, 35.

Liu, Z. G., Wagner, R. (1984), *J. Phys, Colloq*, C9, 441.

Livak, R. J., Thomas, G. (1974), *Acta Metall.* 22, 589.

Lyon, O., Simon, J. P. (1987), *Phys. Rev. B*35, 5164.

Lyon, O., Simon, J. P. (1988), *J. Phys. F, Metal Physics* 18, 1787.

Marqusee, J. A., Ross, J. (1983), *J. Chem. Phys.* 79, 373.

Marro, J., Bortz, A. B., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L. (1975), *Phys. Rev. B*12, 2000.

Marro, J., Bortz, A. B. Kalos, M. H., Lebowitz, J. L. (1977), *Phys. Rev. B*15, 3014.

Martin, J. W., Doherty, R. D. (1976), *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge: University Press, p. 163.

Miller, M. K., Brenner, S. S., Burke, M. G., Soffa. W. A. (1984), *Scripta Metall.* 18, 111.

Miller, M. K., Horton, L. L., Spooner, S. (1986), in: Proc. 32nd Intl. Field Emission Symp.: *J. Phys. Paris* 47. *Coloque C*2: Miller, M. K., Brenner. S. (Eds). Paris: Les Editions de Physique, pp. 409—416.

Mnold, P., Binder, K. (1977), *Acta Metall.* 25, 1435.

Miyazaki, T., Imamura, H., Kozakai, T. (1982), *J. Mater. Sci. Eng.* 54, 9.

Miyazaki, T., Seki, K., Doi. M., Kozakai, T. (1986), *J. Mater. Sci, Eng.* 77, 125.

Morral, J. E., Cahn, J. W. (1971), *Acta Metall.* 19, 1037.

Mullins, W. W. (1986), *J. Appl. Phys.* 59, 1341.

Neilson, G. F. (1969), *Phys. Chem. Glasses* 10, 54.

Nishi, T., Wang, T. T., Kwei, T. K. (1975), *Macromolecules* 8, 227.

Okada, M., Han, C. C. (1986), *J. Chem. Phys.* 85, 5317.

Park, M. W., Mitchell, T. E., Heuer, A. H. (1975), *J. Am. Ceran. Soc.* 58, 43.

Park, M. W., Mitchell, T. E., Heuer, A. H. (1976), *J. Mater. Sci.* 11, 1227.

Penrose, O. (1978), in: *Lecture Notes in Physics*. Vol. 84: Garrido, L., Seglar, P., Shepherd, P. J. (Eds.). Heidelberg: Springer Verlag, pp. 210—234.

Penrose, O., Lebowitz. J. L., Marro, J., Kalos, M. H. Sur, A. (1978), *J. Stat. Phys.* 19, 243—267.

Pike, B. C., Messoloras, S., Stewart, R. J. (1989), *Scripta Metall.* 23, 983.

Piller, J., Wagner, W., Wollenberger, H., Mertens. P. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the early stages*: Haasen, P., Gerold. V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 156—164.

Polat, S., Marsh, C., Little, T., Ju, C. P., Epperson, J. E., Haydn Chen (1986), *Scripta Metall.* 20, 1759.

Polat, S., Haydn Chen, Epperson, J. E. (1989), *Met. Trans.* 20*A*, 699.

Radmilovic, V., Fox, A. G., Thomas, G. (1989), *Acta Metall.* 37, 2385.

Rikvold, P. A., Gunton, J. D. (1982), *Phys. Rev. Lett.* 49, 286.

Rindone, G. E. (1975), *Bull. Cent. Glass Ceram. Research Inst. Calcutta* 22, 119.

Rioja, R. J., Laughlin, D. A. (1977), *Metall. Trans.*

84, 1257.

Rundman, K. B., Hilliard, J. E. (1967), *Acta Metall.* 15, 1025.

Russel, K. C. (1970), in: *Phase Transformations*; Aaronson, H. I. (Ed.). Metals Park: Am. Soc. Metals, p. 219.

Russel, K. C. (1980), *Advances in Colloid and Interface Sci.* 13, 205.

Sato, R., Han, C. C. (1988), *J. Chem. Phys.* 88, 2057.

Sato, K., Tagawa, K., Inoue, Y. (1989), *Mater. Sci. Engin.* A111, 45.

Sauthoff, G. Pitsch, W. (1987), *Phil. Mag.* B56, 471.

Servi, I. S., Turnbull, D. (1966), *Acta Metall.* 14, 161.

Seward, T. P., Uhlmann, R. R., Turnbull, D. (1968), *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 634.

Shewmon, P. G. (1965), *Trans. TMS-AIME* 233, 736.

Shiflet, G. J., Lee, Y. W., Aaronson, H. I. Russell, K. C. (1981), *Scripta Metall.* 15, 719.

Si-Qun Xiao (1989), Ph. D. thesis, Univ. of Göttingen.

Simon, J. P., Lyon, O. (1989), *Acta Metall.* 37, 1727.

Simon, J. P., Guyot, P., DeSalva, A. G. (1984), *Phil. Mag.* A49, 151.

Sinclair, R., Thomas, G. (1974), *32nd Ann. Proc. E. M. S. A.*, 500.

Singh, J., Lele, S., Ranganathan, S. (1980), *J. Mater. Sci.* 15, 2010.

Singhal, S. P., Herman, H., Kostorz, G. (1978), *J. Appl. Cryst.* 11, 572.

Skrpov, V. P., Skripov, A. V. (1979), *Sov. Phys. Usp.* 22, 389.

Snyder, H. L., Meakin, P. (1983a), *J. Chem. Phys. Soc.* 79, 5588.

Snyder, H. L., Meakin, P. (1983b), *Macromolecules* 16, 757.

Snyder, H. L., Meakin, P. (1985), *J. Polym. Sci.* 73, 217.

Stauffer, D. (1979), *Phys. Rep.* 54, 1.

Steiner, D., Beddoe, R., Gerold, V., Kostorz, G., Schmelczer, R. (1983), *Scripta Metall.* 17, 733.

Stubican, V. S., Schultz, A. H. (1970), *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 211.

Sur, A., Lebowitz, J. L., Marro, J., Kalos, M. H. (1977), *Phys. Rev.* B15, 3014.

Taylor, K. A. (1985), Sc. D. Thesis *Aging Phenomena in Ferrous Martensites*. MIT. Cambridge, MA.

Tien, J. K., Shewmon, P. G., Foster, J. S. (1973), *Scripta Metall.* 7, 1171.

Tokuyama, M., Kawasaki, K. (1984), *Physica* A123, 386.

Tsumuraya, K., Miyata, Y. (1983), *Acta Metall.* 31, 437.

Vintaaykin, Y. E., Dmitriyev, V. B., Udovenko, V. A. (1979), *Phys. Met. Metall.* 46, 97.

von Alvensleben, L., Wagner, R. (1984), in: *Decomposition of Alloys: The early stages*; Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 143−148.

Voorhees, P. W., Glicksman, M. E. (1984), *Acta Metall.* 32, 2001, 2013.

Volmer, M., Weber, A. (1926), *Z. Phys. Chem.* 119, 277.

Wagner, C. (1961), *Z. Elektrochem.* 65, 581.

Wagner, R., Brenner, S. S. (1978), *Acta Metall.* 26, 197.

Wagner, W., Poerschke, R., Wollenberger, H. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the early stages*; Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 170−179.

Wagner, R., Kampmann, R., Jiang, B., Beaven, P. A. (1988), in: *Proc. Int. Conf. Cu 86-Copper Tomorrow-Technology, Products, Research*; Ceresara, S. (Ed.). Barga die Lucca, pp. 119−127.

Wahi, R. P., Stajer, J. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the early stages*; Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 165−169.

Wendt, H., Haasen, P. (1983), *Acta Metall.* 31, 1649.

West, A. W., Kirkwood, D. H. (1976), *Scripta Metall.* 10, 681.

Wiltzius, P., Bates, F. S. Dierker, S. B., Wignall, G. D. (1987), *Phys. Rev.* A36, 2991.

Wiltzius, P., Bates, F. S., Heffner, W. R. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 60, 1538.

Wood, J. V., Mills, P. F., Bingham, J. K., Bee, J. V. (1979), *Met. Trans.* 10A, 525.

Yoshida, S., Fukaya, M., Miyazaki, T. (1987), *J. Japan. Inst. Metals* 51, 18.

Zeldovich, J. B. (1943), *Acta Physicochim. (USSR)* 18, 1.

Zener, C. (1949), *J. Appl. Phys.* 20, 950.

一般阅读资料

Binder, , K. (1987), *Advances in Phase Transitions and Disorder Phenomena*; Busiello, G., De Cesare, L., Mancini, F., Marinaro, M. (Eds.). Singapore: Word Scientific, pp. 1—71. (Kinetics of First Order Transitions)

Christian, J. W. (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd. ed. Oxford; Pergamon Press. (General Diffusive Phase Transformations in Solids)

Doherty, R. D. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. 2: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland Physics Publishing, pp. 933—1030. (General Diffusive Phase Transformations in Solids)

de Fontaine, D. (1982), in: *Metallurgical Treatises*: Tien, J. K., Elliott, J. F. (Eds.). Warrendale, Pa: The Metallurgical Society of AIME, pp. 423—444, (Kinetics of First Order Transitions)

Gaskell, D. R. (1983), in: *Physical Metallurgy*, Vol. 1: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). Amsterdam: North Holland Physics Publishing, pp. 271—326. (Metallurgical Thermodynamics)

Glatter, O., Kratky, O. (1982), *Small Angle X-Ray Scattering*. London: Academic. (Experimental Techniques: SAXS)

Gunton, J. D., Droz, M. (1984), *Lecture Notes in Physics*, Vol. 183-*Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*. Berlin: Springer Verlag. (Kinetics of First Order Transitions)

Gunton, J. D., San Miguel, M., Sahni, P. S. (1983), in: Vol. 8. *Phase Transitions and Critical Phenomena*: Domb. C., Lebowitz, J. L. (Eds.). London: Academic Press, pp. 267—466. (Kinetics of First Order Transitions)

Hobbs, L. W., Westmacott, K. W., Williams, D. B. (Eds.). (1986), *Proc. of the Materials Research Society Symposium*, Vol. 62: *Materials Problem Solving with the Transmission Electron Microscope*. (Experimental Techniques: CIEM)

Kostorz, G. (1979), in: *Neutron Scattering*: Kostorz, G. (Ed.). New York: Academic, p. 227. (Experimental Techniques: SANS)

Martin, G. (1978), in: *Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys*: *Aussois*: *Les Editions de Physique*, pp. 337—406. (Kinetics of Phase Separation in Solids)

Penrose, O., Lebowitz, J. L. (1979), in: Vol. 7. *Studies in Statistical Mechanics*: Lebowitz, J. L., Montroll. E. (Eds.). Amsterdam: North Holland, pp. 293—340. (Kinetics of First Order Transitions)

Russell, K. C. (1980), *Advances in Colloid and Interface Science* 13, 205. (Nucleation in Solids)

Smith, D. J. (1983), *Helv. Phys. Acta*, 56, 463(Experimental Techniques: HREM)

Wagner, R. (1982), *Field Ion Microscopy in Materials Science*. Vol. 6, *Crystals-Growth, Properties and Applications*: Freyhardt, H. C. (Ed.). Berlin: Springer Verlag. (Experimental Techniques: AFIM)

Williams, D. B. (1984), *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. New York: VCH Pubishers. (Experimental Techniques: ATEM)

5　与界面扩散有关的转变

Gary R. Purdy
Deparment of Material Sienceand Engineer
McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada

（孟祥康译　刘俊明校）

目录

符号与缩语表

A	界面面积
b	伯格斯矢量大小

C_0	平均浓度
C_α	浓度
ΔC	局部浓度与平均浓度之差
D	扩散常数
$D_{V/v}$	体扩散系数与界面速率之比
$\overline{D}^b$	平均晶界扩散系数
dE/dx	溶质原子与边界间的力的量度
ΔF_{ch}	伴随完全转变的摩尔自由能改变
$\Delta F'_{ch}$	跨越界面的摩尔自由能差
ΔF^0_{ch}	用于体扩散的总自由能
f_0	自由能成分曲线的曲率
$\mathcal{g}_b$	剪切模量
H	$3\kappa_a/(3\kappa_a+4\mathcal{g}B)$
J_B	浓质原子通量
k'	梯度能系数
$K=dA/dV$	界面曲率
L	薄膜试样半厚度
L_0^a，L_0^b	晶体与边界相的规则溶液参量
l	相关长度
M	迁移率
N_v	单位体积原子数
n_A^α	摩尔数
p_{ch}	界面驱动力/化学力
p_η	共格应变引起的残余化学力
p_i	溶质拖曳力
p_w	有效机械力
r_1，r_2	曲率半径
r_t	小面半径
S	沉淀层间距
s	晶界溶质溶度与邻近晶体溶质浓度的平衡比率
T/T_m	约化温度
v	边界速率
V_m	摩尔体积
V_m^b	边界相的摩尔体积
W	单位面积上的载荷
x，y，z	坐标
Y	弹性常数
Z	拉伸应力

α	结晶相
α, β	包含相，外部相
γ_a	活度系数
Γ_B	单位面积溶质 B 的表面过剩浓度
δ	边界厚度
ε	错配
ε_a	交互作用参量；α 固溶体的非理想状态因子
η	点阵参数随成分改变系数
θ	倾角
κ_a	沉淀物的体模量
λ	平行刃位错间距
μ_A, μ_B	溶剂，溶质化学势
Ω	校正参数
σ	比界面自由能
σ_A, σ_B	纯 A，B 中比晶界自由能
b. c. c.	体心立方
CIGM	化学诱发晶界迁移
DP	不连续沉淀
DC	不连续粗化
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	密堆六方
STEM	扫描透射电子显微术

• p. 308 •

5.1 引言

固体中决定微观组织的反应大多始于某一界面。通过界面在体材料内迁移，引起结构或化学成分改变（或两种改变兼有）。的确，多数固-固转变属于此类。本章我们仅以如下方式讨论这类问题：

1) 仅考虑主要特征由发生在晶界或相界转变前沿的扩散所决定的过程。

2)进一步限制到主要起始于晶界，以及导致非均匀转变区域的过程。此区域足够大，可用光学显微术研究。这一限制意味着转变界面本身具有相对高的能量，通常使转变不均匀且难于起始。

这些限制排除了起始于母晶各处的均匀性转变（第4章）与完全无扩散性转变（第6章），但包括块状转变及化学诱发晶界迁移与不连续沉淀的过程。讨论这些过程之前，我们先简单回顾一下转变界面的平衡性质及界面扩散与迁移的动力学理论。

5.2 固-固界面的平衡性质

5.2.1 晶界结构

晶界 $\bar{C}$ 成为固态缺陷广为研究的一类。这些缺陷属结构型，其存在取决于其它同类晶体间的错向。如果仅限于讨论宏观变量，平面边界的性质则依赖于五个几何变量，其中三个定义两晶体相对取向，余下两个指定边界平面的取向。在微观尺度上存在与亚点阵平移有关的三个附加自由度，以适于晶界结构模拟。

已知的晶界结构大多从分子静态或分子动力学模拟得出，某些情况下还得到高分辨显微术的支持（Smith，1986）。

我们最熟悉的是非常特殊的对称倾侧晶界，如图5-1所示。小角晶界由位错墙组成，小角对称倾侧边界由平行的刃型位错构成，其间距 λ 为

$$\lambda=b/2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (5\text{-}1)$$

式中，b 为伯格斯矢量大小，θ 为倾斜角。最近的研究表明（Krakoow 等，1986）利用单个位错来描述的这一方程可以外推至26.5°大的倾角。更一般地说，晶界区域还具有如下特征：

• p. 309 •

a)大角晶界很薄，约2—3个原子直径厚度。大致可认为是一个高能“相”，具有恒定体积。

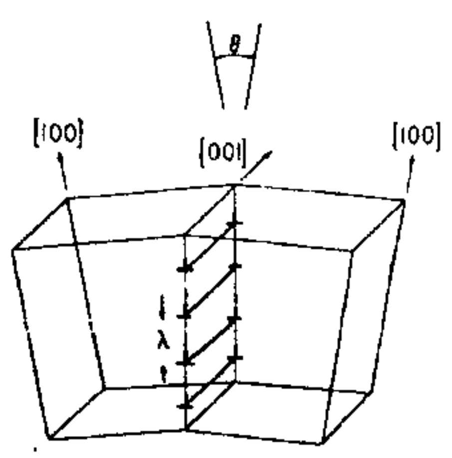


图5-1 对称小角倾侧晶界。倾角 θ 与刃位错间距 λ 的关系如式（5-1）

b）大角晶界像小角晶界一样具有结构周期性。几何重复单元不是点阵位错，但可用近似完好的密堆多面体描述（Ashby 等，1979）。偏离对称取向常常通过界面范围内两种或多种类型的结构单元相适应。Sutton 和 Balluffi（1987）认为，对于低晶界能来说，基于简单的几何不能得到一般判据。

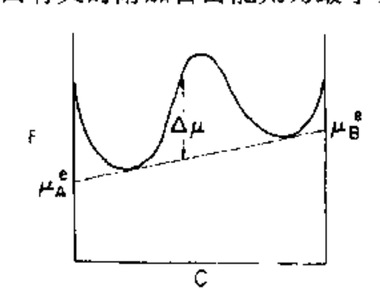
c）亚稳态，甚至结构不同但能量相同的简并态可通过晶体的微观平移形成（Vitek，1984）。

通过计算得出的结构具有理论价值，弥补了实验上不可能得到或难于得到的信息，但计算结果从某种程度上依赖于某些势的范围选择，应小心对待。而且，许多（并非全部）模拟基于 0K 温度进行。尽管如此，模拟与实验相结合已成为这一复杂领域的重要工具。

5.2.2　相边界结构

不同于晶界的内表面是一个平衡多相体系的必然组元。它们不是缺陷，只是将化学成分与结构彼此一般不同的相分开。

对于某些特别简单的界面如共格界面，结构元不存在，界面上原子位置完全对应。类似于小角边界位错模型的 Cahn-Hilliard (1958) 共格界面模型，是理解并定量讨论这类固固界面的出发点，而失稳分解的经典处理中用到的连续平均场方法（4.5.2 节）可用于描述这种平衡界面。平衡状态下可认为这种边界无处不在：如果界面浓度跳跃分布，与界面有关的附加自由能则为最小，但梯度能最大。平衡的（具有最小总自由能）浓度分布图等效于界面区域的每一点处化学能和梯度能之和保持相等。比界面自由能 σ 可表示为



• p. 310 •

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \Delta\mu(c) + k' \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right\} dx \qquad (5\text{-}2)$$

式中，k' 为梯度能系数，$\Delta\mu$ 在图 5-2 中定义。我们发现平衡界面的厚度 δ 有限，与确定的浓度分布相对应。

图 5-2　上图：沿扩散共格界面的成分（C）分布示意图（组元为 A，B）。其中超化学自由能 $\Delta\mu$ 与梯度自由能平衡（F：自由能，μ_A^e 与 μ_B^e：平衡化学势）。下图：对应于成分分布图的平衡界面的有限厚度 δ

当结构差异与成分差异共存时，情况更为复杂。但如果相与相之间的差异较小，如取向、点阵参数相近且结构相似的相之间，其差异可通过弹性分量或一组错配位错墙调节。又如 β 黄铜中 γ 沉淀的情形，界面能被视为结构（位错）与化学能的总和。这种方法可预言弱的各向异性，如图 5-3 所示（Stephens 和 Purdy，1975）。

更复杂的体系，如连接 f.c.c. 和 b.c.c. 相的界面，通常讨论形核开始时的一个或一组特定的取向关系。这时，希望找出这类体系中通常观察到界面自由能强各向异性的原因。最理想的方法是寻找共格程度最大，对应最小能量的结构分量的界面上原子位置的最佳匹配。特别简单的例子是 f.c.c./h.c.p. 体系的 Al—Ag 合金中，f.c.c. 的（111）惯习面对应于结构相似的 h.c.p. 的（001）面。

• p. 311 •

Rigsbee 和 Aaronson (1979) 将这些思想引伸到 f. c. c. /b. c. c. 界面，对无理惯习面进行了模拟，此惯习面由“结构台阶”分隔，具有高度共格的有理面组成。“结构台阶”使界面移位，以增加共格度（图 5-4）。

5. 2. 3 界面偏析

两元或多元系统中，常发现内部面上的平衡成分与周围相中的不同。与以前一样，区分晶界与相界是必要的。对于二元固溶体中的晶界，我们可以认为高能量缺陷具有自己的热力学溶液性质。边界“相”与邻域晶体相（α）间的强制平衡是可能的。这种边界“相”必定具有近似固定的体积。对于摩尔数 n_A^α 实际上变化的恒定体积条件，需

$$\delta n_A^\alpha = -\delta n_A^b ; \delta n_A^b = -\delta n_B^b ; \delta n_B^b = -\delta n_B^\alpha \tag{5-3}$$

而强制平衡可根据一条与平均成分 C_0 处的 α 自由能曲线相切的直线及一条与边界自由能

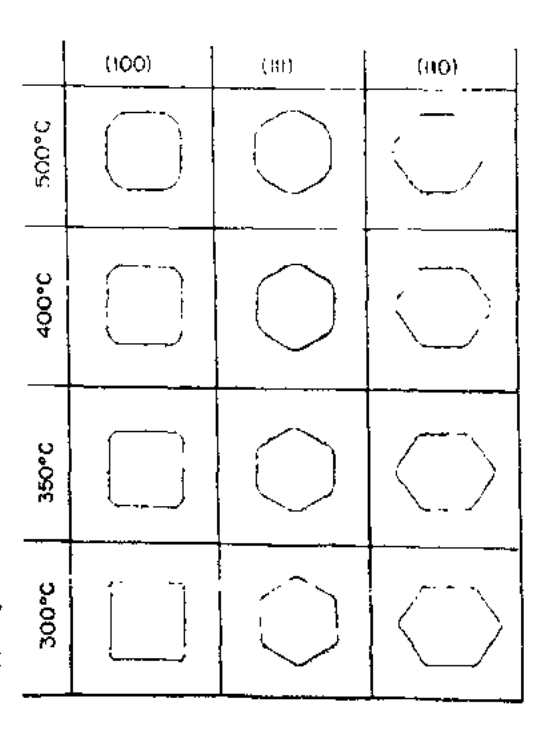


图 5-3 在指定温度下 β 黄铜中沉淀的平衡 γ 相的形貌（实线）及对应的 Wulff 图（虚线）。其各向异性与把界面自由能处理为结构（位错）与化学自由能的模型一致（Stephens 和 Purdy，1975）

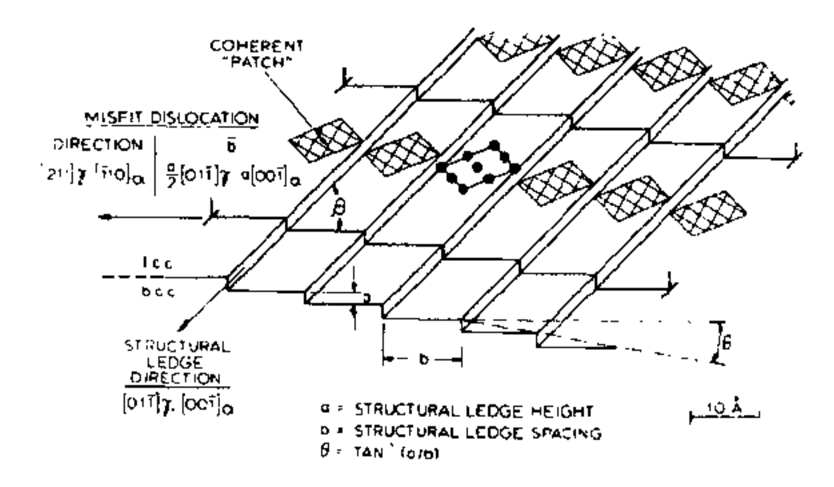


图 5-4 Rigsbee 和 Aaronson 的 f. c. c. /b. c. c. 模型。该模型引入的结构台阶使界面共格度达到最大。（转载经 Rigsbee 和 Aaronson 同意，版权归 Pergamon 出版社所有）

曲线相切平行线（Hillert，1975a）定义，如图 5-5 所示。于是，我们得到分布系数

$$s = \frac{C_B^b}{C_B^\alpha} \tag{5-4}$$

$$\ln s = \frac{(\sigma_B - \sigma_A)V_m^b}{RT\delta} + \frac{L^\alpha - L^b}{RT} \tag{5-5}$$

• p. 312 •

这里，σ_A 与 σ_b 分别为纯 A 和 B 中的晶界自由能，V_m^b 为边界“相”的摩尔体积，L^a 和 L^b 分别为晶体和边界相的规则溶液参数。

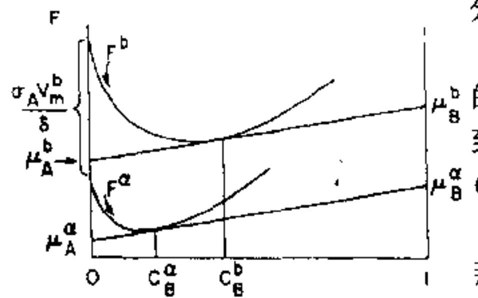


图 5-5 结晶固溶体 α 与晶界相 b 间的约束平衡图解（细节请参考正文）

Cahn（1982）给出了晶界结构的相平衡更深入的处理。这一工作突出了小面化转变的可能性并得到了 Ferrence 和 Balluffi（1988）及 Hsieh 和 Balluffi（1989）近期实验上的支持。

对于相界面，正如吉布斯（1906）首先指出的那样，还存在偏析问题。关于具有体成分的界面自由能变化的速率与界面剩余溶质浓度 Γ_B（吉布斯吸附等温线）的表达式可写为

$$d\sigma = -\Gamma_B d\mu_B \qquad (5\text{-}6)$$

这里，Γ_B 为每单位面积界面溶质 B 的表面剩余浓度（定义溶剂表面剩余量为 0）。

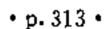
5.3 界面扩散

正如 Murch（第 2 章）所讨论，固固界面通常提供特别快的扩散路径。如果存在显著的结构差异，则存在一个联接近乎完好晶体区域的无序区域，快速扩散在粗略的意义上便易于理解。目前虽然掌握了大量的晶界方面的实验信息，但对晶界与相界扩散的机制与细节尚不完全清楚。读者可以参考 Peterson（1983）和 Kaur 与 Gust（1988）关于晶界扩散，以及 Leclair（1986）关于沿位错扩散的相关问题的文献。

晶界扩散通常以如下两种方法之一进行实验研究：

a）将“随机”多晶试样置于扩散源（例如一个镀或未镀物质的平面层）退火并连续剖切。若扩散物可示踪，此方法则可准确估算 $\bar{D}^b\delta$。这里，$\bar{D}^b$ 为平均晶界扩散系数；δ 为晶面厚度，假定其代表一个均匀增强了扩散性的区域。如果溶质扩散进入多晶，通常实验上可测定的量为 $\{s \cdot \bar{D}^b \cdot \delta\}$（Levine 和 Macallum，1960）。当忽略体扩散对渗透曲线的某些部分的影响（“C”型行为）时，可更直接估算边界扩散率，此为唯一例外情况。

b）剖切控制错向的双晶试样以使晶界面垂直于扩散物源。扩散源成分可以是恒定的，或是有限的。多数情况下，如上述，体扩散和边界扩散两者均对渗透曲线产生影响，如图 5-6 所示。在更多受控的情况下，Whipple（1954）或 Suzuoka（1964）的数学方法（取决于源是否恒定成分或具有一定成分）可用于从一系列截面数据中求解晶界传输系数。这里，不同在于使错向（可推理至结构）与扩散速率发生联系的概率。应强调的是，对于对称倾侧边界的特殊情形，已经获得了大量精确的数据。Peterson（1983）对此已作评述。


• p. 313 •

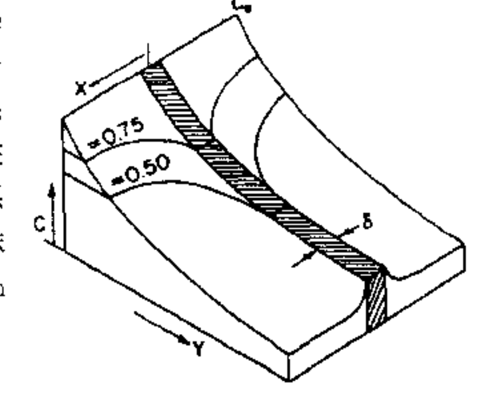


图 5-6 垂直于表面（具有恒定成分 C_0）的晶界邻域中的成分分布示意图。δ：晶界厚度

从金属晶界扩散数据考虑，我们可得出一些基本结论：

a）晶界自扩散激活焓为体扩散激活焓一半的量级。对于不同的金属结构，晶界扩散率与约化温度 T/T_m 之间存在着较好的经验关系。例如 f.c.c. 金属，Gust 等人（1985）得到

$$\delta \overline{D}^b = 9.7 \times 10^{-15} \exp(-9.07 T_m / T) m^3/s \qquad (5\text{-}7)$$

b）对于小角对称倾侧边界，扩散率是各向异性的，平形于位错线时扩散较快。未分解的位错比分解的位错具有较高的扩散率。对于倾角约10°范围内，扩散率随位错密度（亦即倾角 θ）增大而线性增大。

c）对于大角对称倾侧边界亦获得了各向异性行为。

d）由螺位错组成的小角扭转边界比倾侧边界对材料的传输性差。

e）在密排金属系统中晶界扩散机制涉及空位交换。这是一个基于 Martin，Blackburn 和 Adda（1967）及 Robinson 和 Peterson（1973）的实验结果而得出的初步结论。前者研究了压力与晶界扩散的关系，并根据他们的数据推出了激活体积；后者研究了银多晶与双晶的同位素效应，并证实他门的结果与空位机制相符。在计算机模拟研究中，Balluffi 等人（1981）与 Faridi 和 Crocker（1980）通过揭示在有利于空位交换过程的晶界中空位与晶隙的形成与迁移能，支持了这一思想。

简单总结了对晶界扩散的现有认识后，应注意结构与扩散性的关系仍不完全清楚，仍有必要研究固体中界面扩散的许多基本过程。

相界扩散还研究得较少，文献中难以找到可靠的数据。Kaur 和 Gust（1988）仅提到一个系统即 Sn—Ge/In 系统较为深入的测量结果（Straumal 等，1981）。缺乏直接信息的原因之一在于，与晶界不同，二元系统中的相界仅当曲率、温度或应力存在梯度时能够支持局部平衡浓度梯度。等温的平面型相界通常是等浓度的。

• p. 314 •

但总的来说，我们认为非共格相界的内禀传输性质与大角晶界相似。共格相界，例如共格孪晶界，可能具有类似于完好晶体的传输特征。

5.4 界面迁移力

有必要对界面迁移的一组广义“力”进行定义与分类。很多情况下，驱动力和阻力用界面每单位面积上的法向力表示，因而具有压力的单位。

传统上对各种力按其起源（如表面自由能，弹性能，化学自由能）来区分。从某种意义上说，这种区别具有随意性，取决于不同的力对运动界面的相互作用。

对边界迁移“力”的定义仅部分解决了迁移问题。还必须知道界面的响应函数（或迁移率），此函数对于不同的界面类型可能存在很大的差别。

5.4.1 毛细力

这类力出现的原因在于系统有降低总界面自由能 σA 的倾向。这里，σ 为界面自由能，A 为界面面积。对于常数 σ，此力可表示为

$$p_\sigma = K\sigma \qquad (5\text{-}8)$$

为表面自由能与界面曲率 $K = \mathrm{d}A/\mathrm{d}V$ 的乘积。

对于光滑界面，曲率为两个主曲率半径倒数的和$[(1/r_1)+(1/r_2)]$。而对于强的各向异性或有小面的界面，仍可通过导数 dA/dV 定义一个有效的毛细力，但在公式推导时务必慎重。

对于平衡粒子的特殊情况，毛细力引起包含相的比表面自由能的变化：在存在曲率时所产生的零曲率平衡 (C_0) 与平衡成分间的关系概括于吉布斯－汤姆孙关系中。对于两组元，我们得到线性化表达式 (Purdy，1971)

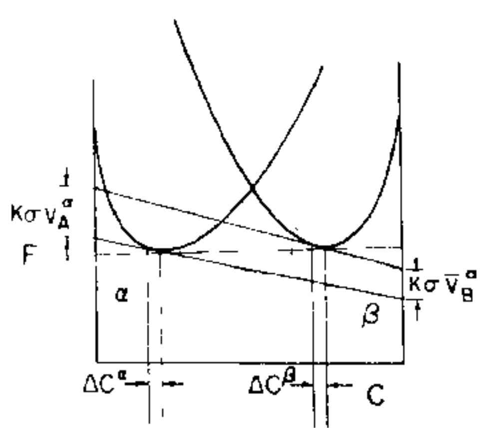


图 5-7 二元系统中界面曲率 K 对两相平衡的影响。对于平直相界在切点处产生平衡成分的成分切线由两条非平行的切线代替，其截距用标示的量值来区别

$$\Delta C^{\alpha}=\frac{C_0^{\alpha}(1-C_0^{\alpha})V_m}{C_0^{\alpha}-C_0^{\beta}}\left\{\frac{K\sigma}{RT\varepsilon_{\alpha}}\right\} \qquad (5\text{-}9a)$$

$$\Delta C^{\beta}=\frac{C_0^{\beta}(1-C_0^{\beta})V_m}{C_0^{\alpha}-C_0^{\beta}}\left\{\frac{K\sigma}{RT\varepsilon_{\beta}}\right\} \qquad (5\text{-}9b)$$

式中，α 为包含相，β 为外部相。V_m 为 α 相的摩尔体积，$\varepsilon_{\alpha}=(1+\partial\ln\gamma_{\alpha}/\partial\ln C_{\alpha})$，这里 γ_{α} 为活度系数。

图 5-7 为 Hillert (1957a) 给出的等效图解。此图解有助于澄清一些基本概念，并可直接延伸到具有不同偏摩尔体积的多组元的情形。

对于小平面化的平衡形状，σ/r 可用常数 σ_i/r_i 替代，这里，下标表示小平面 i，而 r_i 是到小平面 i 的最小半径。

5.4.2 化学力

界面迁移化学力应与式 (4-9) 定义的转变化学驱动力 ΔF_{ch} 相区别。本节考虑化学力直接作用于转变界面的情形。其大小为

• p. 315 •

$$p_{ch}=\frac{\Delta F'_{ch}}{V_m} \qquad (5\text{-}10)$$

式中，$\Delta F_{ch}'$ 为直接作用于界面的摩尔自由能差，通常小于伴随完全转变的自由能差 ΔF_{ch}。此力由假设界面移动单位垂直距离引起的能量变化等于一个虚功量的虚功原理导出。

总化学驱动力与局部化学驱动力的区别可从图 5-8 成分不变转变中清楚地看出。这里，界面迁移自由能差由 $\Delta F'$ 给出，总自由能的一部分 ΔF° 耗散于体扩散区域。对于局部平衡，通常假定 $\Delta F'$ 为零，所有转变自由能差用于体扩散区。

图 5-8 成分不变相变的自由能与成分不变相变。转变自由能部分用于驱动界面 ($\Delta F'$)，而平衡力 (ΔF°) 则消耗于体扩散区

5.4.3 机械力

此力分为两类：可简单处理为应变相的化学自由能的部分及另外的部分。

5.4.3.1 弹性应变能

如同 Wagner 和 Kampmann（第4章）所注意到的那样，弹性应变能在某相的自由能中为附加部分。这样，对于同相变化，式（4-12）给定的局部弹性能密度为 $\eta\Delta C^2 Y$。

•p.316•

此项一般降低相变总的驱动力。式（4-12）中，ΔC 为局部浓度与平均浓度 C_0 之差。此方程可应用于完好晶体中存在失配溶质梯度的任何情形，特别是成分已改变的薄层与一个成分为 C_0 的无限大的块状相共格接触时的情形。

作为一个强度量，在共格溶质分布中的应变能密度。由式（4-12）中给出该式可应用于二元固溶体中沉淀物的扩散生长，也应用于外延沉积薄膜的稳定性问题。

对于第二相夹杂产生应变能这一更复杂一些的情况，式（4-14）仍有效，且与夹杂物形状无关，只要转变应变为纯膨胀且两相的弹性常数相似即可。对于球形共格转变区，表面能与（膨胀）转变应变的复合效应通过把 $6H\epsilon^2 g_B$ 加至式（5-9）中大括弧内的分子项中而引入吉布斯-汤姆孙方程。这里，$H=3K_a/(3K_a+4gB)$，K_a 为沉淀物的体模量，g_B 为基体的剪切模量，而 ϵ 为错配（Rottman 等，1988）。

对于冷加工过的基体，一般是估价位错的贡献并迭加至母相的化学自由能。例如，再结晶驱动力被认为等同于作用于再结晶晶界上的化学力。

5.4.3.2 塑性响应

区分弹性应变能引起的机械力与加载试样塑性弛豫中引起的机械力是必要的。后一种情况，弹性能在转变过程中近似维持不变，但界面可能受到虚力作用，虚力来自于加载系统的自由能通过界面运动而降低。

例如，考察图5-9的对称倾侧边界，该边界可动，以响应外加载荷。研究表明，位错边界可法向迁移，即在适当载荷下同步移动。我们可认为界面上有一个 $\boldsymbol{p}_W=\boldsymbol{W}\tan\theta$ 的虚机械力，这里，$\boldsymbol{W}$ 为每单位面积所施加载荷，θ 为倾侧角。此例中，载荷是直接作用于界面。对称倾侧边界的实验响应是线性的，对边界迁移率的简单描述概括为边界运动的动力学。

•p.317•

如果用共格孪生边界取代图5-9中的对称倾侧边界，转变应变则仍为切变。但很清楚、同步滑移过程不会出现。孪生扩展需要孪生位错的横向运动，而界面响应函数基本上不同。这个简单的例子阐述了一个基本原理：边界迁移力的知识仅仅是经验描述边界运动的一部分，还必须弄清边界的响应特征。

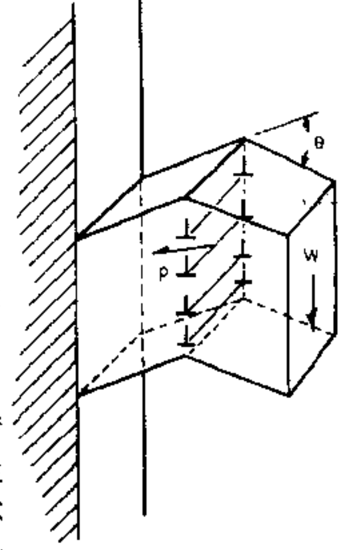


图5-9 倾侧墙（倾角 θ）受到虚力 $\boldsymbol{p}$ 作用。该力由加载系统对试样所做的功导出

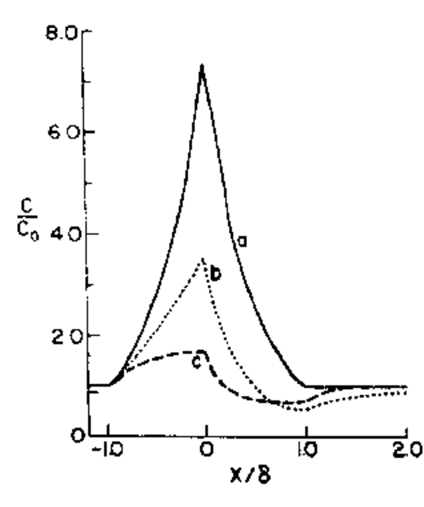


图5-10　运动晶界邻域溶质分布的计算结果：a）在平衡时；b）在最大溶质拖曳对应的速度时；c）在较大的速度时［引自 Cahn（1962）］

5.4.4　摩擦力

每一类型的可动界面都有自己的特征响应函数。对于物体施力的简单倾侧墙，我们已注意到某一范围内力与速度的关系是线性的。如果界面运动需要晶体点阵重构（如单组元系统中的大角非共格边界的运动），跨越边界的扩散运动则起决定速度的作用。晶界内在迁移率 M 的 Turnbull（1951）表达式

$$M=\frac{\delta D^{b}V_{m}}{b^{2}RT} \tag{5-11}$$

由独立的原子跳跃简单模型得到。该理论尚未得到实验支持。这一事实表明界面运动与原子的协同运动有关，因面线性响应函数不再适用。这时，界面响应函数最好由实验测定，而不是由理论模型估价。

当涉及两个或多个组元时，上面描述的一元模型必须修改。被界面吸引或排斥的溶质的作用是叠加于界面的内禀响应，且常常掩盖界面的响应（5.2.3节）。Aust 和 Rutter（1959）的实验首次确切地的阐述了微量溶质对晶界迁移强有力的迟滞效应。

Cahn（1962）和 Hillert 与 Sundman（1976）对晶界迁移中溶质拖曳进行了完整与最有价值的处理。Cahn 处理属解析型，仅限应用于稀溶体。拖曳力的基本原因较为简单：如果溶质吸引到边界，将倾向于沿运动的边界扩散，以至于阻碍边界运动，其分布变得不均匀，边界后的溶质比边界前的多。由于溶质和边界间的相互吸引，不均匀分布导致了迟滞力

$$p_{i}=N_{v}\int(C-C_{0})(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)\mathrm{d}x \tag{5-12}$$

式中，N_V 为每单位体积的原子数，$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ 为溶质原子与边界间力的大小。少量溶质的影响可以很显著。图5-10中的分布曲线对应于缓慢运动的边界（a），拖曳效应最大时（b），及快速运动的边界（c）。由于溶质与边界的交互作用，初始力与速率间的线型关系变成强烈的非线性，最终变成双值的。

•p. 318•

Hillert 的公式使用不同的交互作用势，首先是一个平方势（而不是三次方势），然后顶部是平方势但边界边缘是斜线。该模型依赖于机器计算，它不

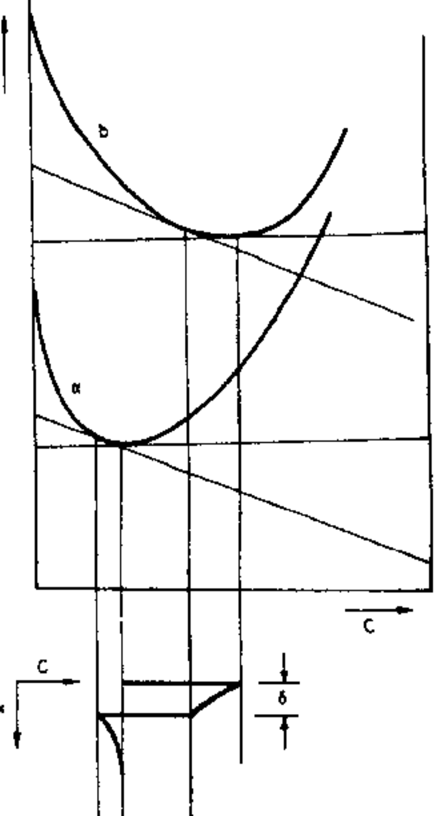


图5-11　运动晶界的完好平方模型［引自 Hillert（1969）］

局限于稀溶体，也不限于晶界。在设定的溶质分布不对称的情况下，图5-11用一个简单的平方交互作用势阐述了跨越边界扩散的效应。拖曳力可写为

$$p_i = \frac{1}{v} \int J_B \frac{d(\mu_B - \mu_A)}{dx} dx \qquad (5\text{-}13)$$

式中，J_B 为溶质原子通量，v 为边界速率，μ_A 和 μ_B 分别为溶质和溶剂的化学势。

Hillert-Sundman（1976）方法中，斜线（1区和3区）对拖曳力也有贡献。起源于每一区域的拖曳力分量为无量纲速率的函数，如图5-12示。增大跨边界扩散系数或改变交互作用势的形式，拖曳力减小。该模型可产生一系列有意义的结果。

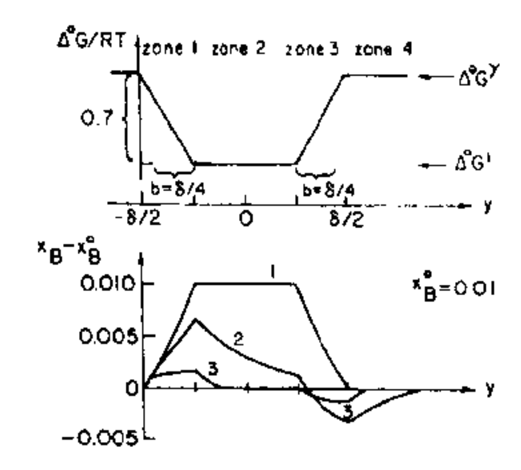


图5-12　运动晶界的 Hillert-Sundman（1976）模型，显示交互作用分布及 $v\delta/2D=0.001$（1），1.61（2）和10（3）时计算得到的溶质分布

·p. 319·

有趣的是杂质拖曳效应比内禀边界摩擦力研究得更深入更定量化。溶质效应被认为是附加的，许多实际情况下可统治甚至掩盖晶界的内禀动力学性质。

5.5　块状转变

一般认为块状转变包括非均匀转变，非共格转变，热激活转变，成分不变转变，固-固转变（Massalski，1958）。块状凝固反应排除在此定义之外，但人们注意到他们是与此相关的，其原因可参见硅基合金快速凝固的近期研究进展（Aziz 和 Kaplan，1988）。

块状转变一般涉及结构发生巨大改变。它常在过冷母相的缺陷或晶界处以热力学稳定或亚稳定的相的形核开始，并通过可动转变界面的热激活迁移持续。

Plichta，Clark 和 Aaronson（1984）对块状形核作了评述，认为形核结构与各不相同的相的扩散转变所预期的一致。晶界与三界交汇处能量占优，形核时新核与至少一个母相晶粒间的取向关系被确定。形核过程中界面可能扭转，Hoffman 和 Cahn（1972）模型可对这类临界核的模拟提供指导。但经验表明，试图在这类异质系统中求得可能的核心形状往往得不到明确的结论。

在进行同素异构转变的一元系统中，形核的化学自由能 ΔF_{ch} 可通过低于平衡温度以下的过冷得到，如图5-13所示。对于小的过冷 ΔT，ΔF_{ch} 可表示为

$$\Delta F_{ch} = \Delta H \Delta T / T_0 \qquad (5\text{-}14)$$

式中，ΔH 为焓变。

对于二元系统，不必把成分不变条件强加于块状形核（虽块状生长，从整体上说，这一条件必须维持）。在图5-14的例子中，温度低于 T_0（T_0 为体成分的 α 和 β 相具有相同摩尔自由能的温度）时，具有 C_0 成分的核的形成伴随着体自由能变化 $\Delta F_1/V_m$。当核的成分为 C' 时，体自由能变化最大。但即使在单相过饱和区域，也有争论认为对应于最大的体自由能变化的成分不是 C_0。

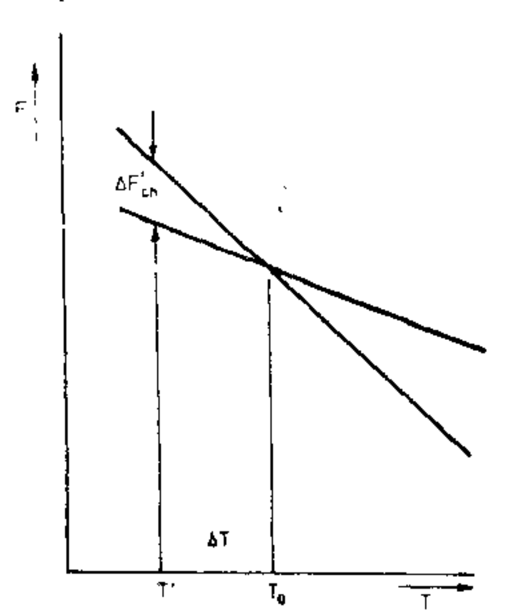


图5-13 纯元素同素异构转变的自由能关系

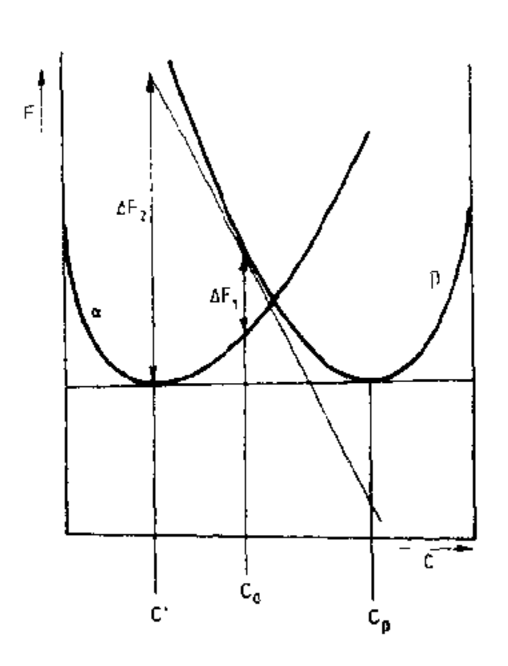


图5-14 二元系中产物等温形核的自由能关系

回过来讨论块状产物的生长过程。如果我们再考虑纯元素的同素异构转变，很明显，转变速率由过冷（产生界面驱动力 p_{ch}）及转变界面的迁移特征决定。对于大角晶界，跨边界的原子传输过程尚不很清楚。而对于晶界来说，已证实难于从非共格相界面的内在迁移性质中区分示踪杂质的影响。Hillert（1975）根据一系列有争议的观点估价了纯铁中晶界的迁移率

$$M=0.035\exp(-17\ 700/T)m^4/(J\cdot s) \tag{5-15}$$

然后他用此表达式分析了极低碳含量的铁中 α/γ 转变的速率，类似于 Bibby 和 Parr（1964），Ackert 和 Parr（1971）的试验研究。应用部分化学力被界面前沿溶质扩散所耗散的模型，Hillert 得出了纯铁及近乎纯铁中块状转变的大量特征，参见图5-15所示的总结。

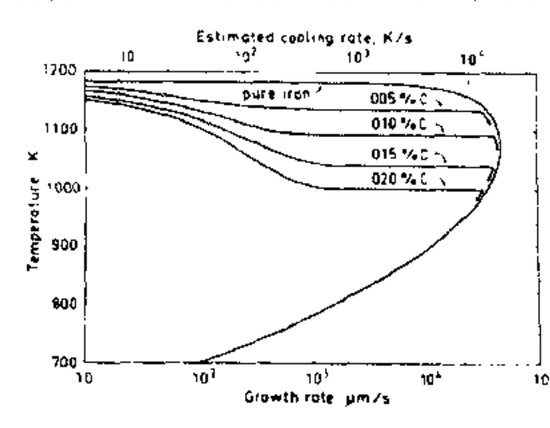


图5-15 忽略高生长速率下的碳扩散时，γ 铁中 α 的扩散生长和无扩散生长的计算结果［转载经 Hillert（1975b）同意，p. 12］

对于浓度高的合金，块状生长基本上成分不变。但是，一些最近的结果（Singh，1985）表明界面前沿的溶质扩散在稳定的界面迁移中起主要的作用。参见基于一个无限薄界面的简单模型（Ŀ5-16），很明显，在界面前沿的溶质聚集将引起界面上化学力的降低。在理论上将界面区域与远离界面处浓度（C_0）分开来处理，二元块状生长的描述则成为一个自由边界问题，界面驱动力与界面速度必须同时确定。这类局部平衡发生在较高的相对温度是可能的。此时，体扩散损失的可能性最大，例如魏氏生长与块状生长竞争的情形。

·p. 321·

对块状生长的现有认识可追溯至 Massalski 及其合作者（Massalski，1958；Barrett 和 Massalski，1966）的开拓性研究工作。在早期文献中，隐含假设伪一元跨边界扩散过程控制块状生长速率的条件；后来（Massalski，1984）注意到，虽整体成分不变，但在一定条件下界面区域成分的局部变化是极有可能的。

由于转变速度的原因，块状转变常常在连续冷却的条件下研究。但最有价值的研究是那些产生等温转变速率的动力学研究，例如 Karlyn 等人（1969）的工作。他使用脉冲加热与快速淬火测定 Cu-38at%Zn 合金中块状 α 相的形成速率（该合金事先已淬火以保留 β 相）。他们发现

i）转变仅出现于相图中单相 α 区域；

ii）经几毫秒的弛豫时间后稳定的块状生长开始（以恒定的1cm/s 量级的等温速率）；

之所以在限定的温度范围生长并具有一定的弛豫时间，归因于 α 小颗粒周围预先存在的溶质区。仅仅在单相 α 区内，这种溶质区在初始生长阶段被消耗，因此允许成分不变（块状）生长的发展。他们注意到如果某些块状 α 通过脉冲进入单相区域而首先形成，在两相 α+β 区（低于 T_0）的块状生长则是可能的。随着进一步加热，这些块状区域继续生长

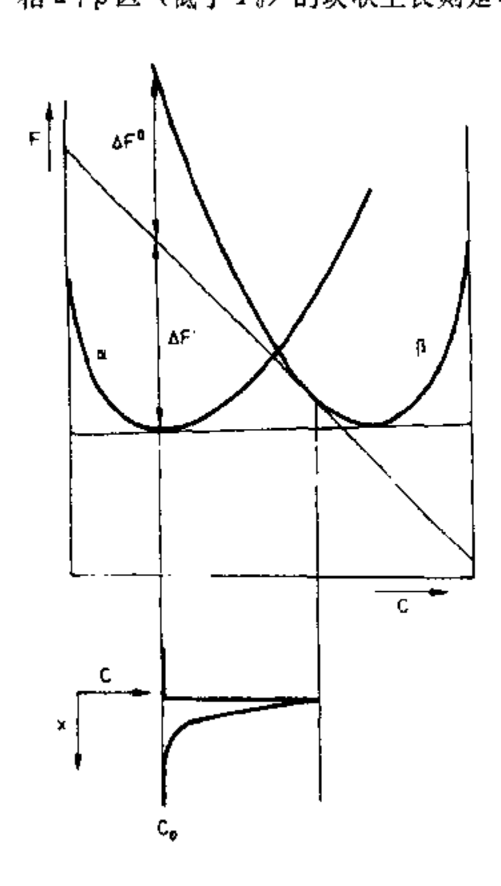


图5-16 块状界面前沿的溶质堆积导致界面迁移化学力减小

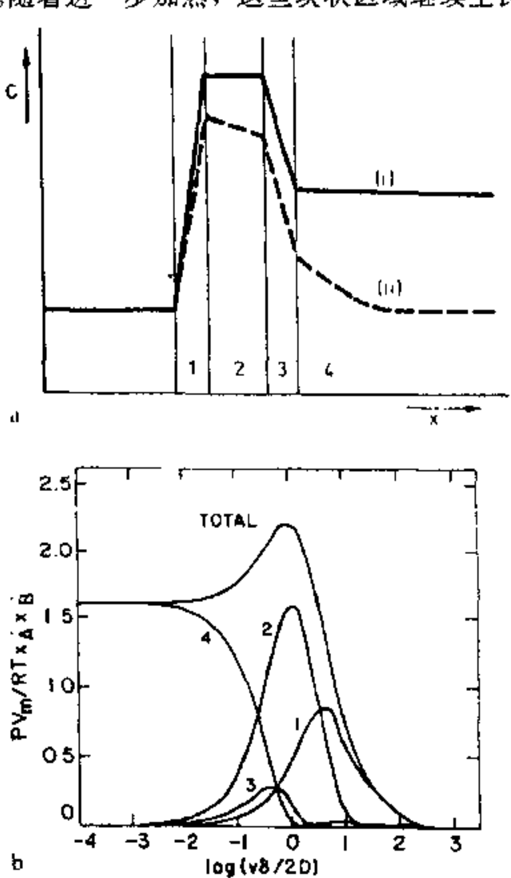


图5-17 （a）块状转变界面的浓度分布示意图。i）在平衡时；ii）在运动时。（b）对于常数 D，对 a）中块状转变溶质拖曳的计算结果。X_A 和 X_B 为用两组元 A 和 B 的摩尔分数表示的母相初始成分［引自 Hillert 和 Sundman（1976）］

至 $\alpha+\beta$ 区域，这样也就进一步证实了这种生长抑制于初始阶段的设想。

·p. 322·

对生长速率的分析讨论中，假定块状生长无需局域成分改变，但容许杂质拖曳效应及母相溶质区域存在。

二元块状转变的理论适用于一定的转变条件范围，可处理界面内及界面前沿薄区的溶质扩散。作为对晶界溶质拖曳处理的延伸，Hillert 和 Sundman (1976) 模型是对此问题最新的处理。被相界面吸引的溶质示意于图5-17。对于常数 D，溶质跨越界面的扩散产生拖曳分量区域1，2，3，边界前沿的扩散提供进一步的贡献（前沿4）（当速度趋于零时接近于总拖曳）。当 $v\delta/2D\approx1$时，总拖曳效应达到最大，最可及的速度决定于自由能耗散最大。

上述讨论的前提是块状前沿的迁移特征为非共格界面的迁移特征。这已被许多观察者 (Massalski，1984) 证实。他们指出，转变界面在无速度或形貌改变的情况下能跨越母相中的晶界。但动力学研究指出，转变前沿的运动是不规则的，常伴随着平行于界面的扩散阶运动的横向过程 (Perpezko，1984)。Menon 等人 (1988) 认为，横向过程是块状生长的通例。因此，需要修改仅仅基于扩散垂直于边界的模型。有趣的是 Perepezko (1984) 证明一系列合金系存在一个标度关系。这一标度关系给出块状扩展激活复合焓为$94T_m$J/mol。该值与晶界扩散的焓值相近，表明界面内扩散对于所有这类转变来说具有决定速率的特点。

·p. 323·

5.6 化学诱发晶界迁移

化学诱发晶界迁移 (CIGM)，或者扩散诱发晶界迁移，是近来才认识的现象 (den Broder，1972，Hillert 和 Purdy，1978)。该过程是扩散沿晶界到溶质穴（或源）或从溶质穴（或源）沿晶界扩散的过程，引起边界运动。该源可以是固体、液体或气体状态 引起成分变化（图5-18）。

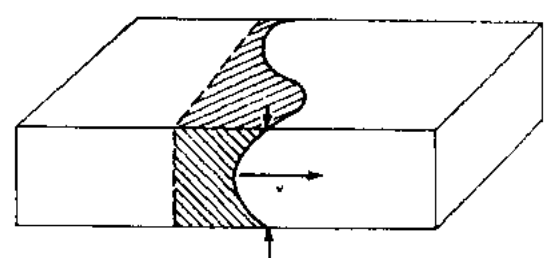


图5-18 暴露于溶质蒸汽源的薄试样中的化学诱发晶界迁移示意图。前沿相对于其曲率为弓形

King(1987)收集到三十种已观察到此过程的合金系，说明该过程在二元合金系中普遍存在。该过程可以产生实质性的互相混合（这种混合在无晶界运动时几乎不可能）。

图5-18示出了过饱和固溶体条件的变化：初始平面状边界在晶界沉淀物间弓出，把溶质扫向沉淀物（图5-19）。这类显微组织的发展首先由 Hillert 和 Lagneborg (1971) 报道。最近，Solorzano，Purdy 和 Weatherly (1984) 获得了边界扫过区域溶质耗散的显微分析证据，支持这一结论。

CIGM 常见于对称性破缺，起始过程尚不十分清楚。沿初始静止的边界扩散将导致对称扩散分布，如图5-6所示。假设存在溶质错配，且溶质富化区或贫化区仍与它们对应的晶粒共格，则可认为边界邻近的区域弹性应变能增加，应变能密度由式 (4-12) 给出。因为

弹性常数 Y 是取向的函数，边界两侧的应变能密度一般是不同的，这就有可能导致边界位移。Tashiro 和 Purdy (1987) 在一篇关于二元合金系的评述文献中，仅发现一个体系中 CIGM 不能被诱发，这个体系即为具有最低错配的 Ag—Mn 系。

Rhee 和 Yoon (1989) 进一步指出 CIGM 初始阶段溶质错配的重要性，他们改变三元系中的错配参数，发现当错配为零时无此现象，还发现了速度与错配有与式 (4-12) 一致的近似于抛物线性的关系。这表明弹性应变能在晶界运动中也起到作用。

·p. 324·

运动的晶界受到一组力的作用，包括化学力、弹性力、摩擦力。像块状转变，主要存在一个与紧邻边界的母相晶粒浓度有关的自由度。参见图5-20 (适于无限薄的平面状边界) 一组简化的分布图。边界前沿无体扩散渗透的极限条件下，浓度分布是阶梯形的，跨越界面有化学力 p_{ch} 作用，如图5-20 (a) 所示。在另一极限情形，即界面浓度允许弛豫以便使局部驱动力最小的情况下，溶质场应力存在于界面前沿，残余化学力 p_η 使界面运动，如图5-20 (b) 所示。图5-20 (c) 对应于由溶质场衍生的力和化学力同时作用，产生一个介于由图5-20 (a) 与5-20 (b) 定义的两极限之间的力。

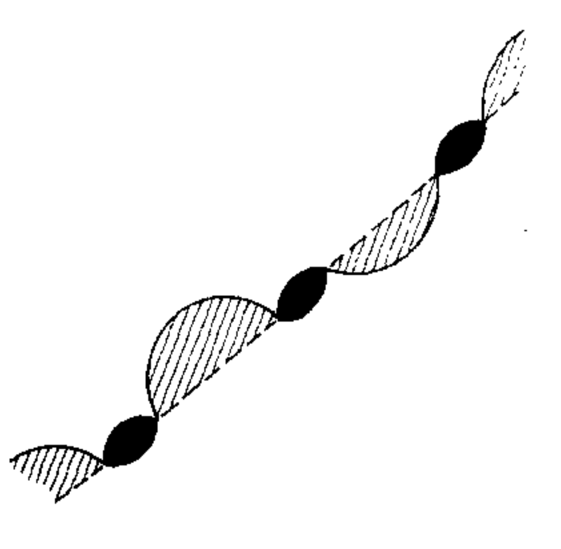
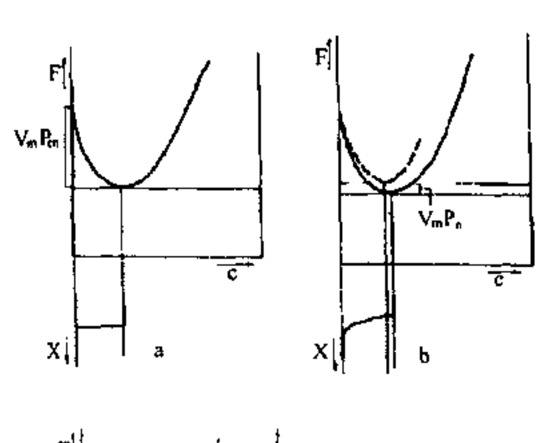


图5-19 晶界弓出于沉淀物 (沉淀物相当于溶质穴，起钉扎晶界的作用)



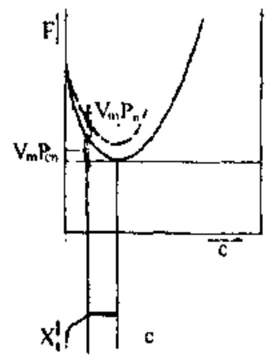


图5-20 用图说明当纯溶剂暴露于溶质 (浓度为 C) 时 CIGM 驱动力的极限值。(a) 界面分布是阶梯形的，最大化学力 p_{ch} 作用于界面。(b) 扩散梯度存在于界面前沿，残余化学力 p_η 定义为应变和未应变晶体间的约束平衡。(c) 化学力由共格与纯化学作用组成

实际上，区分各种可能的情况是困难的，除非在最高的相对温度时溶质场应力占优，这正是 Rhee 和 Yoon (1989) 的工作所研究的重点。Hillert 和 Purdy (1978) 关于多晶铁薄膜暴露于锌蒸汽的早期工作表明稳态下母相晶粒的体扩散渗透 D_V/v 值为原子级。因此可认为整个化学力作用于边界 (沿跨越边界方向)。Tashiro 和 Purdy (1983) 后来研究了 Al—Zn 系中的稳定 CIGM，发现 D_V/v 值可达到微米级。他们因此认为化学力被降低到该系中

可能的最小值，对应于图5-20（b）。

因此我们有理由相信维持CIGM的弹性衍生力和化学力同等重要。

5.6.1 唯象处理

对于暴露于溶质蒸汽源的一维超薄多晶（$2L$厚），单空间坐标z的起点可设在运动的晶界处。静态成分分布则为$C(z)$。如图5-20(c)，驱动力可以包括化学与弹性衍生的力。假定驱动力以边界两侧的相关长度l范围计算，此力则为

$$\frac{1}{l}\int_{0}^{l}\{f_0(C(x)-C_0)^2+Y\eta^2C(z)^2\}dz \tag{5-16}$$

式中，$f_0=1/2\partial^2F/\partial C^2\}_{C=C_0}$，为自由能-成分曲线的曲率的量度。

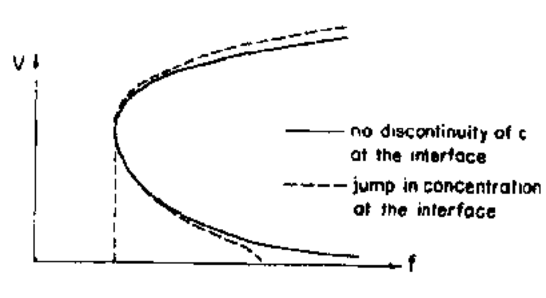


图5-21 式（5-16）的解显示在较大力时力-速度曲线不完全重合，以及迁移阈值的存在［引自Brechet和Purdy（1989）］

在给定驱动力下，晶界以速度$v=Mp$运动。于是，可推导出扩散分布（$C(z,v)$），据此分布可求出力p。对于速度v的自洽计算，此方法是封闭的。

•p. 325•

此方法的计算结果示意于图5-21，该图示乃纯化学力（$\eta=0$）的情况，其中

$$\frac{D_V}{MlC_0^2f_0}\cdot x=1+\frac{1-e^{-2x}}{2x}-2\frac{1-e^{-x}}{x} \tag{5-17}$$

式中，$x=vl/D_V$。

如果$D_V/MlC_0^2f_0$大于临界值或阈值，$v=0$是唯一解，晶界则不可动。如果$D_V/MlC_0^2f_0$小于临界值，那么两个非零解存在，表明动力学不稳定导致边界蠕动。

简单的唯象描述有助于深入了解晶界对化学力的可能响应，更完善的处理应考虑不同种类力的响应及运动边界的形状（Brechet和Purdy，1989）。

•p. 326•

5.7 不连续沉淀

不连续沉淀类似于化学诱发晶界迁移，涉及运动的晶界内溶质的横向扩散。不同的是其本质及溶质源/穴的间距。对于不连续沉淀，这些源/穴为沉淀物规则排列部分，其间距为自由变量，能够内部调节。在晶界扩散以材料迁移为主要机制的较低温度下，多种沉淀系统中已发现有不连续沉淀反应。类似于CIGM，不连续沉淀原则上发生于无体扩散时。由于该沉淀可使相对低温下的显微组织不稳定而具有实用价值。

不同于产生相似形貌产物的共析转变，不连续沉淀反应与相图的特征无关，虽然过饱和是明显必要的条件。只有详细考察其起始和生长过程，才能确定系统是否可产生不连续沉淀转变。

5.7.1 不连续沉淀的起始

无需形核过程。如同CIGM，使先期存在的晶界运动，并成为稳定的转变前沿，如图

5-22所示。完成晶界初期位移初始阶段的机制分为两大类别：自由边界机制和沉淀辅助机制。Baumann 等（1981）已提出在较高温度以自由边界起始为主，最终形成单层形貌。在较低温度下，边界运动通过沉淀物与边界的交互作用开始，结果产生了明显的双层形貌。温度与形貌间的相关性似乎具有相当的普遍性，但在绝对熔点的一半温度时有特殊性。Gust（1984）发现了形貌与固溶线温度而不是熔化温度的相关性。

•p. 327•

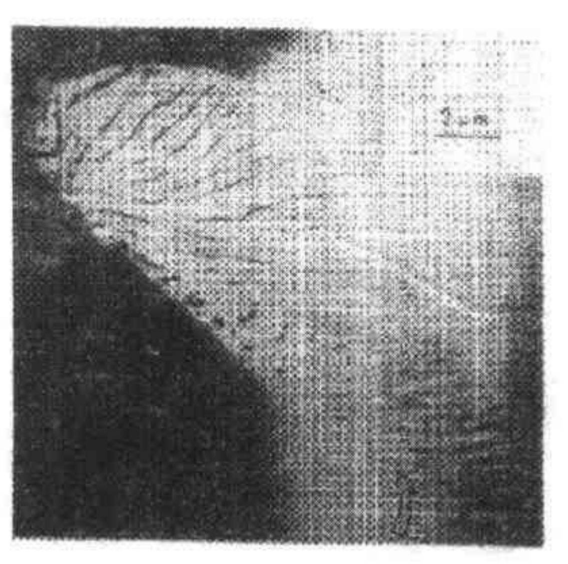


图5-22 Al -22%Zn 中478K 时形成的不连续沉淀物团的扫描电子显微照片。起始晶界位置由箭头标出［引自 Solorzano，Purdy 和 Weatherly (1984)］

对于自由边界起始，初始晶界位移由常规再结晶（Founelle 和 Clark，1972）或由溶质偏聚引起（Meyrick，1976）。后续过程则包括沉淀物在运动边界的形核及沉淀物为保持间距均匀的稳态发展。Cu－Co 合金中仅当经冷加工或处理后产生细小母相晶粒的条件下，才易于产生上述不连续沉淀反应（Perovic 和 Purdy，1981）。

图5-23（引自 Fournelle 和 Clark，1972）阐述了不连续沉淀的起始与初期发展所设想的几个步骤。此工作基于对 Cu—In 合金初期转变阶段广泛的透镜电子显微术研究。

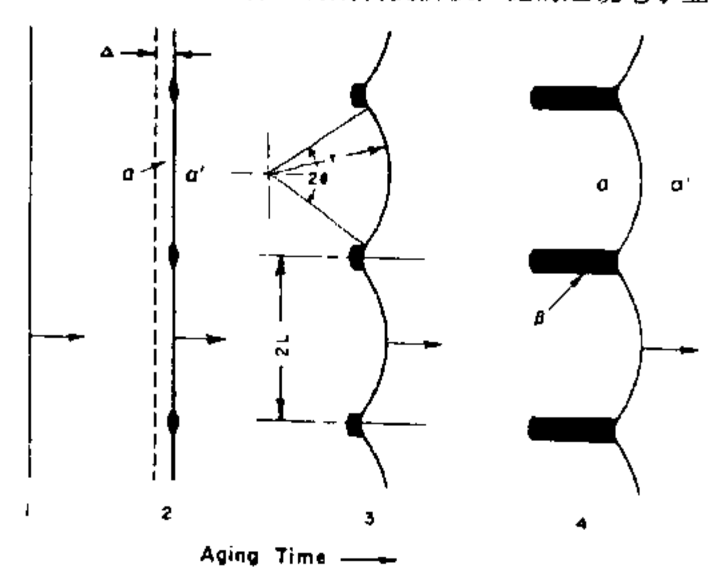


图5-23 自由边界的起始和不连续沉淀的早期发展［转载经 Fournelle 和 Clark（1972）同意，p. 2762］

Tu 和 Turnbull（1969）最先详细研究了沉淀边界交互作用，结果表明 Pb—Sn 双晶的晶面上当形成规则排列的沉淀物时，边界产生扭矩，导致边界初始位移。边界通过旋转以使其与沉淀物的界面自由能最小。最终，设想边界断开，随后嵌入推进的晶粒内的沉淀

物中，如图5-24所示（引自 Tu，1972)。

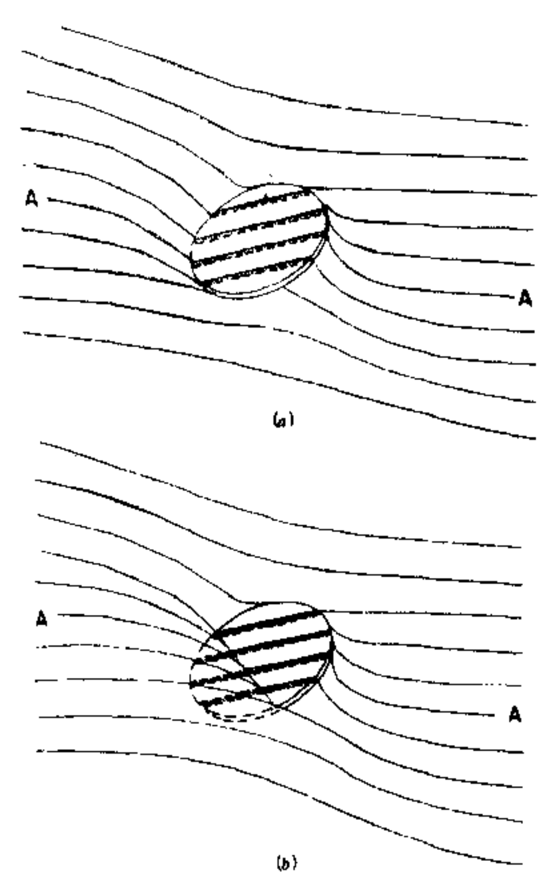


图5-24 a）在初始静止边界晶界沉淀物的形成；b)响应毛细力的边界位移［转载经 Tu (1972) 同意，p. 2773]

Aaronson 和 Aaron(1972)把该理论扩展到包含一系列的几何因子，每一个几何因子由于毛细力伴随晶界上平衡沉淀物核的形成均产生一个起始边界位移。

•p. 328•

最近，基于化学诱发晶界迁移(Purdy 和 Lange，1984)进一步提出了沉淀物-边界交互作用的类别。这种情况下，起始位移可克服毛细力（作为对化学力的响应）发生，正好与单相系统中CIGM 的起始类似，如图5-18所示。最为有趣的是图5-19。确实，已出现了晶界弯曲于固定的沉淀物之间的报道（Hillert 和 Lagneborg，1971，Solorzano，Purdy 和 Weatherly，1984)。Michael 和 Williams (1986) 发现过饱和 Al-4.7wt%Cu 合金隆起的晶界后面为溶质贫化区。很明显，边界逆对着曲率运动，把溶质推入晶界析出物(虽然在后续阶段不连续沉淀不出现)。

起始过程则有可能为：沉淀物不均匀形核于静止的晶界，初期生长很快(析出物与边界实质上是平衡的)。紧邻边界的结晶区溶质流向边界，结果造成弹性能积累（根据式4-12)。当沉淀间距足够大而缺乏沉淀牵引时，该弹性分量使平面晶界失稳。Purdy 和 Lange (1984) 注意到在 Fe—Zn 合金中初始沉淀物大范围的粗化发生于晶界弯曲及不连续沉淀起始之前。

因此存在许多机制，每一种都能使晶界运动起始。在较低温度，静止边界上的沉淀物通常是不连续沉淀的前兆。初始沉淀物可以直接从边界初始位置曳引边界，或间接通过 CIGM 达到类似的结果。因此，对于许多有实际意义的过程，使晶界运动起始应无困难。

5.7.2 稳定协同生长理论

•p. 329•

以沉淀层（或棒）间的规则间距 S 及恒定速率 v 为特征的稳定或近似稳定生长前沿的发展，并不能直接起始，而通过很长的非稳定生长区过渡。但是，稳定或近稳定条件终会占优。稳态一直受到理论学家的注意。本节我们仅评述较为新颖的理论，同时也提及相关理论。

先追溯一下稳态问题。稳态似乎可轻易获得。它可从较高或较低的过饱和达到，致使系统几乎没有记忆。稳态是等温转变的特征。然而，转变前沿速率的不变性最近被 Kaur

和 Gust (1988) 质疑（他们对薄膜进行了原位电子显微观察)。但其它的原位研究表明转变前沿能够稳定运动 (Tashiro 和 Purdy, 1989)，稳定的转变速率是体合金转变的一个特征。

根据转变前沿的细节是否被作为其理论的一部分将理论处理分为两类。在 Cahn (1959) 的"总"方法中［基于 Turbull (1959) 及 Zener (1946) 处理中隐含的思想］，转变前沿处理为迁移率决定速率的平面状易扩散通道。因此，该理论重要的输入参数包括前沿推移引起的总自由能改变及界面迁移率。Cahn (1959) 首先强调了在生存相中自由能贮存的重要性且揭示了如何从已知的相界面能 $\sigma_{\alpha,\beta}$，晶界扩散与分配系数 s 及层片间距 S 与速率 v 估算之。自由能平衡可写为

$$\Delta F'' = \Delta F_{ch} - 2\sigma_{\alpha\beta} V_m / S \qquad (5\text{-}18)$$

式中，ΔF_{ch} 为离界面一定距离的母相与生成相间的总化学自由能差。确定此值时，生成相 α 中的贮存自由能应按已知的 α 层片中成分分布图计算。在理论上可从已知的晶界迁移性质、速率、及间距通过下式确定：

$$\frac{C_0 - C(z)}{C_0 - C_3} = \frac{\cosh(z\sqrt{a/S_\alpha})}{\cosh(\sqrt{a/2})} \qquad (5\text{-}19)$$

式中，C_0 为母相中的初始成分，C (z) 为转变前沿后侧的 α 相中的局部浓度，C_3 为与 β 层片接触的 α 相中的浓度，并且：

$$a = \frac{vS^2}{sD^b\delta} \qquad (5\text{-}20)$$

对于常数 v，s 及边界浓度 C_3，式 (5-19) 为运动边界扩散方程之解析；当中线成分 C ($z=0$) 更接近于 C_3 (而不是 C_0) 时，此解析近似转换为正弦函数。

Cahn (1959) 再选择 $C_3 = C^e_{\alpha\beta}$ (平直界面上与 β 接触的 α 相的平衡成分)，以借式 (5-19) 估算生成相中的贮存化学自由能。当然，还需假设转变的总自由能改变 $\Delta F''$ 与速率之间的关系：

·p. 330·

$$v = M'' \Delta F'' \qquad (5\text{-}21)$$

式中，M'' 为"整体"迁移率，与诸如式 (5-11) 中的内禀晶界迁移率不同。

上述理论已进一步得到完善，例如 Aaronson 和 Liu (1968) 还部分考虑了作用于 β 层片上的毛细力。某些方面已得到实验的验证，例如，Porter 和 Edington (1977)，Solorzano 和 Purdy (1984) 用高分辨元素分析法测定了残留在生成相 α 层中的浓度分布，通过式 (5-19) 给出了转变前沿的传输性质 $\{sD^b\delta\}$。估算了产物中仍有偏析存在的转变的总自由能值。而该值亦可通过对生成相点阵参数的 X 射线测定获得，虽然只是平均值。

Petermann 和 Hornbogen (1968) 之后对不连续沉淀的探索性描述，使用了式 (5-21) 类型的速率方程（与晶界扩散至 β 层片的弛豫时间的近似估计值耦合)，以给出速度表达式。其量级类似于 Cahn 所给出的。

Hillert (1969, 1972及1982) 发展了第二类理论描述。此方法的特点是"详细"。意味着要应用它，必须对转变前沿有深入的了解。该方法的基本点是沿界面各点的局部力平衡的应用。这样，有可能根据毛细力、弹性力及摩擦力的交互作用 (5.4节中已定义) 来确定稳定生长的界面形状。

以简化形式应用于沿垂直于界面测定的成分分布 ΔC 未被体扩散弛豫，且忽略弹性及溶质拖曳效应，界面各处的力平衡则为

$$v/M=p_{\mathrm{ch}}-p_{\sigma} \tag{5-22}$$

边界的溶质分布由式（5-19）给出，界面浓度差（ΔC）在层片中间的值最小，连续变化至在十分接近 β 层片的 α/α_0 界面达到最大。Hillert 选择该点溶质浓度的极限值［式（5-19）中的 C_3］作为曲率为$2/S_\beta$时与β平衡的α中经毛细力修正了的固溶度。

对于稳定的转变，式（5-22）右边沿界面恒定。这样，曲率必然变化以与化学力（由成分差 ΔC 引起）相对应。

在 $\alpha_0/\alpha/\beta$ 交接处需要进一步的局部力平衡。这已在图5-25中用表面自由能的矢量平衡描述。把交叉角及局部曲率建立在交接处，晶界曲率的变化与沿边界化学力的变化相对应。这样，对于给定的间距 S，速度 v 及界面迁移性质 $sD^b\delta$，该理论可对界面形状进行自洽计算。

·p. 331·

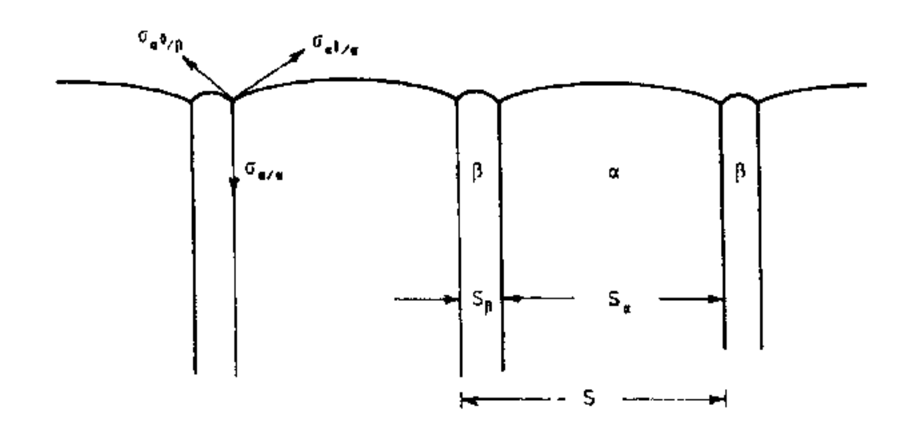


图5-25　稳定不连续生长前沿的示意图（平面）。定义与此问题有关的间距为 S，S_α，S_β，并指出在三晶粒交接处界面能 $\sigma_{\alpha/\beta}$，$\sigma_{\alpha^0/\alpha}$，$\sigma_{\alpha^0/\beta}$的矢量平衡

Sundquist (1973) 将 Hillert 处理扩展为包括溶质拖曳力与严重非平直形状的可能性，这样就允许对转变前沿形貌的稳定性进行考虑。

上述两种方法没有一个能完全指出特定系统过饱和的转变状态。但是，每一方法可得到一个特定的 v 和 S 关系。

考虑到层状共析体的间距问题，Zener（1946）建立了一个热力学极限，即所有转变自由能作为界面自由能贮存于生成相的最小间距。对于不连续产物，此最小值为

$$S_{\min}=\frac{2\sigma_{\alpha\beta}V_{\mathrm{m}}}{\Delta F_{\mathrm{ch}}} \tag{5-23}$$

在此（潜伏）状态，系统处于平衡，不可能生长。

较大的间距对应于有限的生长速率。一般认为，稳定的间距使生长速率（Hillert，1972）或自由能消耗的总速率（Cahn，1959）最大。Solorzano 和 Purdy（1984）考查了后一种情况，对两个极有特征的 Al-22at%Zn 和 Mg-9at%Al 系统进行了实验验证。

5.7.3 实验观察

大量的实验研究集中于通过稳定的等温生长获得显微组织演化。因此，这种演化可用前节中的理论进行描述。通过实验获得的信息有如下几点：

a）用传统的金相方法导出的参数，如速率 v 和间距 S；

b）从生成层片的点阵参数的 X 射线衍射均化处理，或从生成相的高分辨显微扫描等获得的化学信息。

除此之外，为考察此理论，我们还需要获得溶液热力学数据、界面能数据及界面扩散数据。在已研究过多种合金系中，本节将特别注意 Al—Zn 系统，因已获得了此系统许多必要的数据：Hilliart 等人（1954）及 Rundman 和 Hilliard（1967）完整的热力学数据，Cheethan 和 Sale（1974）的相界能数据及 Hassner（1974）的晶界扩散数据。

•p. 332•

对于一系列转变温度和成分，Yang（1988）获得了速率和间距的数据，如图5-26，5-27所示。图5-28给出了相图中富铝部分 α 层片的平均成分。这些成分图涉及 Ju 和 Fournelle（1985），Suresh 和 Cupta（1986），Cheetham 和 Sale（1974），Razik 和 Maksoud（1979），Watanabe 和 Koda（1965），Gust 等（1984），以及 Yang 等（1988）的研究结果。这些数据最引人注目之处在于转变前沿后侧相中的残余过饱和：大量可得到的转变自由能被贮存在产物相中。

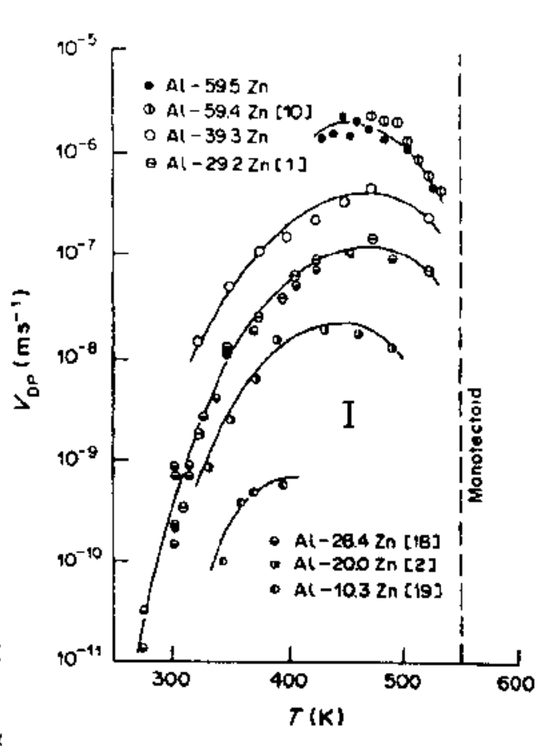


图5-26 对于一系列转变温度与几种 Al—Zn 合金的晶界速度。（下标 DP 代表不连续析出）。数据取自 Yang 等（1988），Ju 和 Fournelle（1985）[1]，Suresh 和 Gupta（1986）[2]，Cheetham 和 Sale（1974）[9]，Razik 和 Maksoud（1979）[10]，Gust 等（1984）[18]，以及 Wanatabe 和 Koda（1965）[19]［转载经 Yang，Sarkar 和 Fournelle（1988）同意。］

•p. 333•

为了计算转变驱动力，必须估算贮存自由能［首先由 Cahn（1959）提出］。利用如图5-28所示的数据较易于估算。这种贮存自由能确实为后续不连续粗化转变提供了部分驱动力。该粗化转变一般会增加层与层之间的间距，且使产物 α 减少至可溶极限（Yang 等，1988）。（不连续粗化的驱动力平衡来源于伴随间距变化的界面自由能的减少。）

高分辨显微分析能更加深人地研究贮存自由能。图5-29的元素分析是由扫描透射电子显微镜对转变温度为428K 的 Al-22%Zn（原子百分比）薄片进行X 光分析得到的。为了减少生成相中体积扩散的影响，扫描必须直接在急冷保留下来的转变界面后侧进行。这类测量对贮存自由能来说既有局部值，又有积分值。

除了涉及 α 相的溶质浓度的信息外，从这些分布图中还可直接得到 $\{SD^b\delta\}$ 值［通

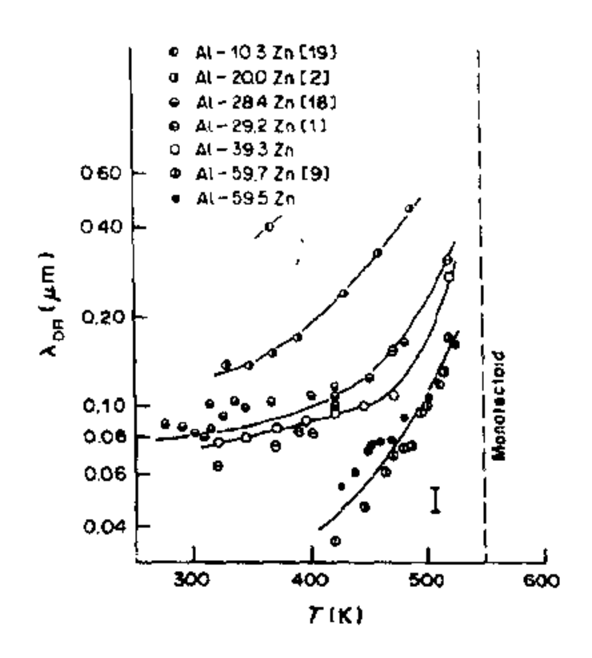


图5-27 不连续沉淀产物层间间距的测量。数据来源与图5-26一致(转载经 Yang,Sarkar 和 Fournelle (1988) 同意)

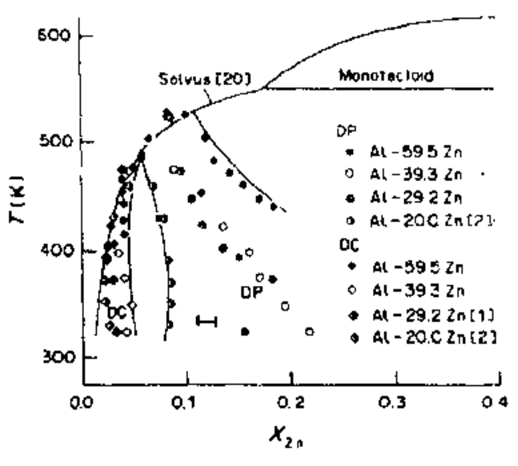


图5-28 不同的 Al—Zn 合金中对于不连续沉淀(DP)与不连续粗化转变(DC),α相中的平均锌浓度[转载经 Yang,Sarkar 和 Fournelle (1988) 同意]

过式(5-19)](Porter 和 Edington,1977;Solorzano,Purdy 和 Weatherly,1984)。在其它成分和温度下,这种测量方法得到的晶界扩散系数与 Hassner (1974) 用5.3节所述方法测得的 Al—Zn 双晶中的扩散系数一致。

最后,将实验与各种理论比较可知,关键在于与β层片相接触的成分 C_3的实验值。Solorzano,Purdy 和 Weatherly (1984) 从大量分析(如图5-29所示)发现这个值始终高于从相图中估计得到的值,原因在于 α_0/β 弯曲界面前沿吉布斯-汤姆孙自由能的影响。这样 Hillert 的局部平衡假说就被实验分析所证实了。

•p. 334•

最近,在 Al—Zn 合金薄片上进行的不连续沉淀生长的原位实验可以进一步检验理论。我们发现挥发性的锌残留在热的薄片上(表面有密不可透氧化层的原因),转变开始于母相晶界,从间距和速率的数值来看转变产物与块状样品中形成的产物很相似。

Tashiro 和 Purdy (1989) 把热致扫描电子显微镜与高分辨的显微分析相结合以分析局部界面的速率、间距和形貌的关系。显微扫描分析可给出界面成分差 ΔC 的局部值。有必要假设基体中竞相快速连续沉淀转变,使母相降低至共格溶解极限。在母相中应变和梯度能的估计值则为90(±20)J/mol。该值代表母相中自由能的损失值。在产物α层各点的剩余化学自由能变化则可计算出并转化为化学力。该化学力与各处的界面摩擦力和毛细力平衡,如式(5-21)所述。

观察到的和计算所得的界面形状比较如图5-30所示。实验与计算吻合的程度令人满意。这样,假设转变界面各处存在局部力平衡的理论得到了实验证明。

应强调此系统在较低温度下不连续沉淀的速度是界面前沿的母相中无体扩散区存在

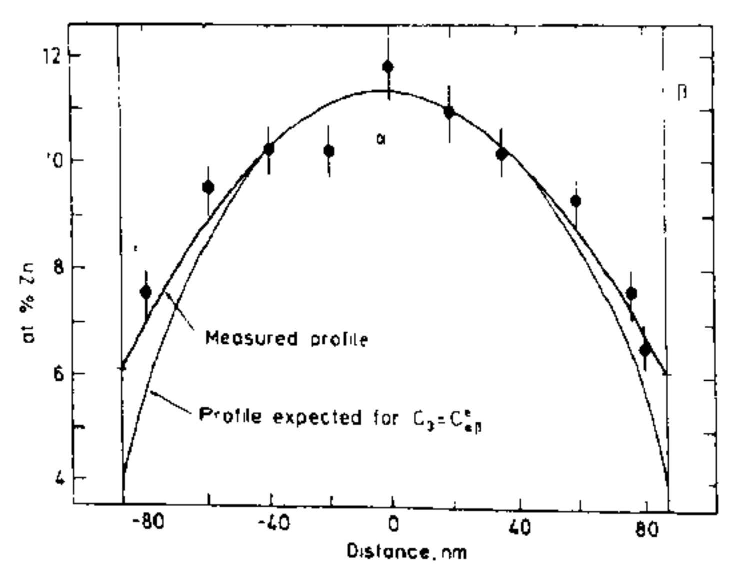


图5-29　Al-22%Zn 中428K 形成的 α 层片的扫描透射电镜分析。
[引自 Solorzano 和 Purdy(1984)]

时的速度（D/v 为体扩散系数与前沿速度的比值，为10^{-12}m 的量级）。此外，任何体扩散降低晶界迁移的有效化学力，同时降低计算与实验所得界面形状的吻合程度。与同一系统未饱和样品的 CIGM 过程明显不同，驱动力不含弹性分量。

·p. 335·

应注意，晶界内禀迁移率很大，达10^{-6} (m/s) / (J/mol)，而摩擦力相应较小。与化学力和毛细力相比，易被忽略，而这两者一定要接近平衡。一个小的化学力，足可使晶界以与晶界扩散过程一致的速度运动。此界面非常接近于局部平衡。

5.7.4　外加应力的影响

Sulonen (1964a, b) 的一系列研究表明不连续沉淀生长的相对速度可通过施加拉应力而改变。在某些合金系中，与无应力样品比较，发现前沿法线平行于拉应力轴时移动较慢，而垂直于拉应力轴时移动则较快。在另外一些合金系中，发现了相反的现象。Sulonen 基于外加应力和共格应力区的弹性相互作用，解释了这种影响行为。对于外加应力，该影响较大且是线性的，如图5-31所示。Hillert (1972) 指出了如何定量处理不连续沉淀，包括界面前沿的体

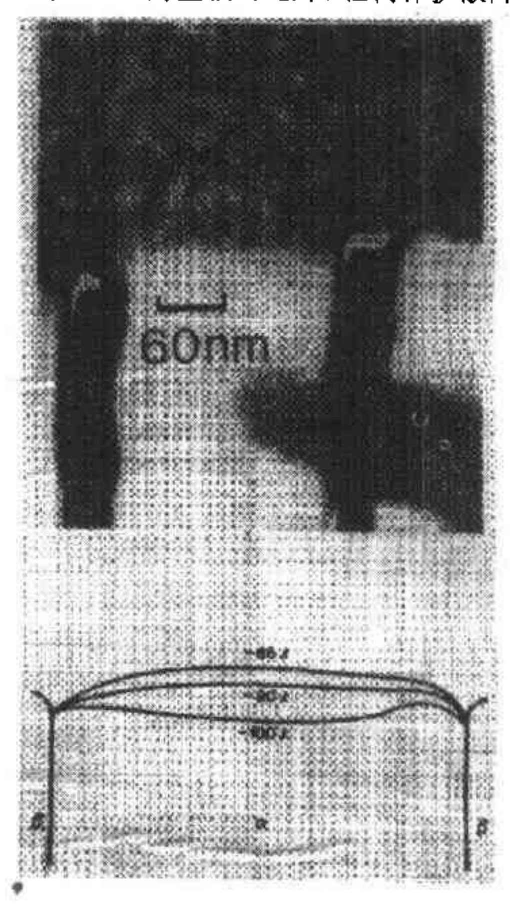


图5-30　Al-22%Zn 中400K 形成的 α 层片的界面形状的观察与计算结果。曲线的数值代表由于母相中连续沉淀而损失的不同自由能

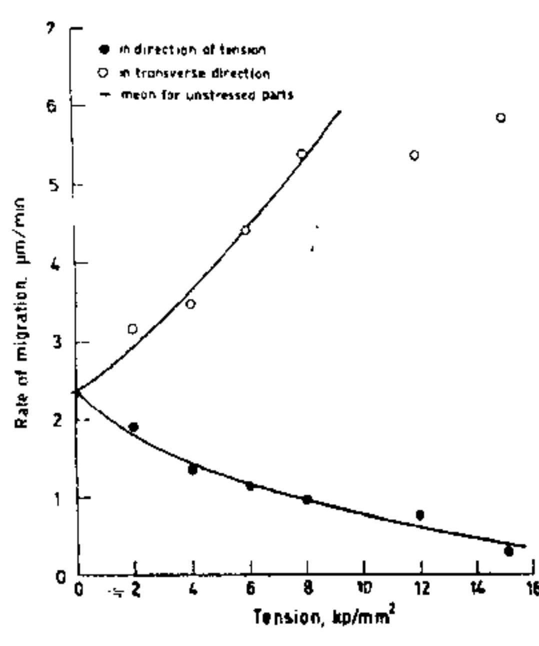


图5-31 外加拉应力对 Cu—Cd 合金中不连续产物生长速度的影响（$1kp/mm^2 \approx 9.81 \times 10^5 N/m^2$）[转载经 Sulonen (1964b) 同意；版权归 Pergamon 出版社所有]

扩散及相关的共格应变区。此应变区可与外加应力交互作用。在已研究过的六种合金系中，均揭示了 Sulonen 效应。Sulonen 的结果和 Hillert 的分析已被广泛引用以支持即使在扩散渗透很小的温度下，溶质梯度仍存在于不连续转变界面的前沿。

Dryden 和 Purdy(1990)重新考虑了这个问题，计入了转变区域体错配可能产生的影响。发现与 Hillert 的结论一致，基于共格应变交互作用可揭示这种效应的特征。进一步说，外加应力和体错配所产生的交互作用可影响生长。但这些弹性交互作用模型的模拟结果与实际观察结果不一致。界面速度的模拟结果要小四个数量级。

·p. 336·

弹性相互作用模型的失效遵循弹性能远小于从固溶体中初始沉积的化学力这一总原则。这样，弹性能强烈影响近平衡过程，如成核与粗化。弹性能仅对生长产生临界影响，这等价于过饱和中的临界变化。原因可简单归于弹性自由能密度线性地添加于化学自由能密度之中。

第二个可能性在于来源于界面迁移引起的静载试样的塑性响应更加直接与加载装置的自由能降低相耦合。这会在转变界面产生一个虚力，正如5.4.3.2.节所述。对于法线平行于 x, y, z（拉伸）轴的界面，这些虚力可用以下关系式表示：

$$p_x = p_y = -\left(\frac{1+3\Omega}{2}\right)p_z = \frac{Z\varepsilon}{2}(1+3\Omega) \qquad (5\text{-}24)$$

式中，p_x、p_y、p_z 为单位面积的力，Z 是外加拉应力，ε 是转变体积内的无应力应变，Ω 为 x 和 y 界面界定的转变区域中层片对准 z 轴的可能性的校正参数。

这些虚力连同不独立的晶界迁移率可解释 Sulonen 关于 Cu—Cd 合金数据的符号和量级(图5-31)，并对其它没有获得定量数据的五个系统提供了关于影响趋势的参考。我们认为试样的塑性（或蠕变）响应最有可能耦合不同取向转变界面的迁移速率。

5.8 结　论

本章我们主要涉及三种相变，每一种相变均依赖于转变前沿的扩散。块状转变，化学诱发晶界迁移，及不连续沉淀代表了金属中界面扩散控制转变中三个显著不同的方面。

在各种情况下，均可用运动界面上的力平衡描述转变。对于块状转变，主要的力是化学驱动力和与之相反的摩擦力。对于化学诱发晶界迁移，特别是在高温情况下，由于母相晶粒中错配溶质原子梯度引起的弹性力必须添加到上述两种形式的力中。而对于不连续

沉淀，毛细力实质上平衡化学力。

对于每一种情况，本章均是以热力学的观点而不是以机理进行讨论的。仍有许多机理方面的问题需要研究：如关于转变界面内扩散原子的适应性机理，关于界面响应与热力学动力的耦合，及关于界面结构与动力学的关系。最后，希望能从热力学中得到一个有价值的综合框架，以更好地理解这一引人注目的领域。

5.9 参考文献

Aaronson, H. I., Aaron, H. B. (1972), *Metall. Trans.* 3, 4, 2743—2756.

Aaronson, H. L., Liu, Y. L. (1968), *Scripta Metall.* 2, 1.

Ackert, R. J., Parr, J. G. (1971), *J. Iron Steel Inst.* 209, 912.

Ashby, M. F., Spaepen, F., Williams, S. (1979), *Acta Metall.* 26, 235.

Aust, K. J., Rutter, J. W. (1959), *Trans. AIME* 215, 119.

Aziz, M. J., Kaplan, T. (1988), *Acta Metall.* 36, 2335.

Balluffi, R. W., Kwok, T., Bristowe, P. S. Brokman, A., Ho, P. S., Yip, S. (1981), *Scripta Metall.* 15, 951.

Barrett, C. S., Massalski, T. B. (1966), in: *Structure of Metals*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill.

Baumann, S. F., Michael, J., Williams, D. B. (1981), *Acta Metall.* 29, 1343.

Bibby, M. J., Parr, J. G. (1964), *J. Iron Steel Inst.* 202, 100.

Brechet, Y. J. M., Purdy, G. R. (1989), *Acta Metall.* 37, 2253—2259.

Cahn, J. W. Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys.* 28, 258.

Cahn, J. W. (1959), *Acta Metall.* 7, 8.

Cahn, J. W. (1962), *Acta Metall.* 10, 789.

Cahn, J. W. (1982), *J. Physique* 43, *Suppl.* 12. C6—199.

Cheetham, D., Sale, F. R. (1974), *Acta Metall.* 33, 71.

den Broeder, F. J. A. (1972), *Acta Metall.* 20, 319.

Dryden, J. R., Purdy, G. R. (1990), *Acta Metall.* 38, 1253—1262.

Faridi, B. A., Crocker, A. G. (1980), *Phil. Mag.* A41, 137.

Ferrence, T. G., Balluffi, R. W. (1988), *Scripta Metall.* 22, 1929.

Fourenlle, R. A., Clark, J. B. (1972), *Metall. Trans.* 3A, 2757—2767.

Gibbs, J. W. (1906), *Scientific Papers, Vol.* 1, *Thermodynamics.* New York: Dover Publications.

Gust, W. (1984), in: *Decomposition of Alloys, The Early Stages*: Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon, p. 221.

Gust, W., Hintz, B. B., Lucic, R., Predel, B. (1984), in: *Phase Transitions in Solids*: Tsakalakos, T. (Ed.). New York: Elsevier, p. 513.

Gust, W., Mayer, S., Bogel, A., Predel, B. (1985), *J. Physique* C4 46, 537.

Hassner, A. (1974), *Kristall. Tech.* 9, 1371.

Hillert, M. (1969), in: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids.* London: Institute of Metals. Monograph No. 33, p. 231.

Hillert, M. (1972), *Metall. Trans.* 3A, 2729—2741.

Hillert, M. (1975a), in: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*: Aaronson, H. I. (Ed.), New York: AIME, pp. 1—50.

Hillert, M. (1975b), *Metall. Trans.* 6A, 5—19.

Hillert, M. (1982), *Acta Metall.* 30, 1609.

Hillert, M., Lagneborg, R. (1971), *J. Mater. Sci.* 6, 208.

Hillert, M., Purdy, G. R. (1978), *Acta Metall.* 26, 333.

Hillert, M., Sundman, B. (1976), *Acta Metall.* 24, 731.

Hilliard, J. E., Averbach, B. L., Cohen, M. (1954), *Acta Metall.* 2, 621.

Hoffman, D. W., Cahn, J. W. (1972), *Surface Science* 31, 368.

Hsieh, T. E., Balluffi, R. W. (1989), *Acta Metall.* 37, 2133—2139.

Ju, C. P., Fournelle, R. A. (1985), *Acta Metall.* 33, 71.

Karlyn, D. A., Cahn, J. W., Cohen, M. (1969), *Trans. T. M. S. A. I. M. E.* 245, 197—207.

Kaur, I., Gust, W. (1988), *Fundamentals of Grain and*

Interphase Boundary Diffusion. Stuttgart; Ziegler Press.

King, A. H. (1987), *International Materials Reviews*. 32, 173—180.

Krakow, W., Wetzel, J. T., Smith, D. A., (1986), *Phil. Mag*, *A*53, 739—754.

LeClaire, A. D. (1986), in: *Solute-Defect Interactions*; Saimoto, S., Purdy, G. R., Kidson, G. V. (Eds.). Oxford; Pergamon, pp. 251—270.

Levine, H. S., MacCallum, C. J. (1960), *J. Appl. Phys*. 31, 595.

Martin, G., Blackburn, D. A., Adda, Y. (1967), *Phys. Stat. Solid*. 23, 223.

Massalski, T. B. (1958), *Acta Metall*. 6, 243.

Massalski, T. B. (1984), *Metall. Trans*. 15 *A*, 421—425.

Menon, E. S. K., Plichta, M. R., Aaronson, H. I. (1988), *Acta Metall*, 36, 321—332.

Meyrick, G. (1976), *Scripta Metall*. 10, 649.

Michael, J. R., Williams, D. B. (1986), in; *Interface Migration and Control of Microstructure*; Pande, C. S. Smith, D. A., King, A. H., Walter, J. (Eds.). ASM. p. 73.

Perepezko, J. H. (1984), *Metall. Trans*. 15*A*, 437—447.

Perovic, A., Purdy, G. R. (1981), *Acta Metall*. 29, 53.

Petermann, J., Hornbogen, E. (1968), *Z. Metallk*. 59, 814.

Peterson, N. L. (1983), *International Metals Reviews* 28, 65.

Plichta, M. R., Clark, W. A. T., Aaronson, H. I. (1984), *Metall. Trans*. 15*A*, 42—45.

Porter, D. A., Edington, J. W. (1977), *Proc. Roy. Soc. A*, 358A, 335.

Purdy, G. R. (1971), *Met. Sci*, *J*. 5, 81.

Purdy, G. R., Lange, N. (1984), in: *Decomposition of Alloys, The Early Stages*; Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford; Pergamon, pp. 214—220.

Razik, N. A., Maksoud, S. A. (1979), *Appl. Phys*. 19, 331.

Rhee, W. -H., Yoon, D. K. (1989), *Acta Metall*. 37, 221—228.

Rigsbee, J. M., Aaronson, H. J. (1979), *Acta Metall*. 27, 351, 365.

Robinson, J. T., Peterson, N. L. (1973), *Acta Metall*. 21, 1181. 5, Transformations Invdving Intertacial Diffusion.

Rottman, C., Voorhees, D. W., Johnson, W. C. (1988), *Scripta Metall*. 22, 293.

Rundman, K. B., Hilliard, J. E. (1967), *Acta Metall*. 15, 1025.

Singh, J., Purdy, G. R., Weatherly, G. C. (1985), *Metall. Trans*. 16*A*, 1363—1369.

Smith, D. A. (1986), *Proc, Int. Conf on Solute-Defect Interactions*; Saimoto, S., Purdy, G. R., Kidson. G. V. (Eds.). Oxford; Pergamon, pp. 128—135.

Solorzano, I. G., Purdy, G. R. (1984), *Metall. Trans*. 15*A*, 1055.

Solorzano, L. G., Purdy, G. R., Weatherly, G. C. (1984), *Acta Metall*. 32, 1709.

Stephens, D. E., Purdy, G. R. (1975), *Acta Metall*. 23, 1343—1352.

Straumal, B. B., Bokshtein, B. S., Klinger, L. M., Shvindlerman, L. S. (1981), *Scripta Met*. 15, 1197.

Sulonen, M. S. (1964a), *Acta Polytechnica Scandinavica* 28, 5—20.

Sulonen, M. S. (1964b), *Acta Metall*. 12, 749—753.

Sundquist, B. F. (1973), *Metall. Trans*. 4*A*, 1919.

Suresh, V., Gupta, S. (1986), *Z. Metallk*. 77, 529.

Sutton, A. P., Balluffi, R. W. (1987), *Acta Metallurgica* 35, 2177—2201.

Suzuoka, T. (1964), *J. Phys. Soc. (Japan)* 19, 839.

Tashiro, K., Purdy, G. R. (1983), *Scripta Metall* 1, 455—458.

Tashiro, K., Purdy, G. R. (1987), *Scripta Metall*. 21, 361—364.

Tashiro, K., Purdy, G. R. (1989), *Metall. Trans*. 20*A*, 1593—1600.

Tu, K. N. (1972), *Metall. Trans*. 3*A*, 2769—2776.

Tu, K. N., Turnbull, D. (1969), *Acta Metall*. 17, 1263.

Turnbull, D. (1951), *Trans. AIME* 191, 661.

Vitek, V. (1984), in: *Dislocations* 1984; Veyssiere, P., Kubin, L., Castaing, J. (Eds.). Paris; Editiens du CNRS 435.

Whipple, R. (1954), *Phil. Mag*. 45, 1225.

Yang, C. F., Sarker, G., Fournelle, R. A. (1988), *Acta Metall*. 36, 1511—1520.

Wanatabe, R., Koda, S. (1965), *Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Japan)* 7, 87.

Zener, C. (1946), *Trans*, *AIME* 167, 550—554.

6 无扩散转变

Luc Delaey
Departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde,
Katholieke Universiteit Leuven, Heverlee-Leuven, Belgium

（李百秦译 刘治国校）

目录

符号与缩语表

a	长度
A	因子（包括弹性项）
a, b, c	常数
A_d	再转变温度（由形变诱发）
A_j	具有偏振 j 的波动幅值
A_s	形成奥氏体的起始温度
$\boldsymbol{B}$	与点阵对应关系有联系的纯应变
$\boldsymbol{C}$	点阵对应关系
C	立方堆垛序列
C'	弹性切变常数
c^*	临界晶核尺寸
C_{ij}	弹性张量的特征值
c/a	轴长比
c/r	晶核的厚度与半径比
e	序参量
E	电场
e_1, e_2, e_3	主应变
E_e	应变能
$\boldsymbol{F}$	外加作用力
ΔG	吉布斯化学自由能之差
ΔG^*	形核自由能
Δg_s	单位体积表面自由能
G^*	弹性状态函数
G^α, G^β, G^γ	α、β、γ 相的吉布斯自由能
G_c, G_{chem}	化学自由能
G_{elast}	弹性自由能

G_{surf}	表面自由能
G_{tot}	总自由能
G_d	缺陷自由能
G_i	相互作用自由能
H	磁场
H^*	弹性状态函数
ΔH，ΔH^*	焓变
l	摩尔长度
M_d	形变诱发马氏体转变温度
M_f	马氏体转变终止温度
M_s	马氏体转变起始温度
$\boldsymbol{P}$	非均匀点阵不变形变
$\boldsymbol{q}$	波矢
r	片半径
$\boldsymbol{r}$	点阵矢量
$\boldsymbol{R}$	刚体旋转
R	菱形堆垛序列
r^*	临界晶核尺寸
$\mathbf{S}$	应变矩阵
ΔS	熵变
T	温度
T_0	平衡温度
T_c	临界转变温度
T_N	Neel 温度
T_{TW}	孪晶产生温度
v	片体积
V_m	摩尔体积
x	元素的原子分数
$\boldsymbol{x}$，$\boldsymbol{y}$	点阵矢量
α	相名称
β	相名称
γ	相名称
Γ	界面能
δ_0	切应变
ε	相名称
ϵ_0	与转变有联系的应变
φ	表面积与体积之比
σ	应力

σ_a	外加应力
ASM	美国材料学会
b. c. c.	体心立方
b. c. t.	体心四方
f. c. c.	面心立方
f. c. t.	面心四方
G-T	Greninger-Troiano 关系
h. c. p.	密堆六方
HIDAMETS	高阻尼金属
HP	惯习面
IPS	不变面应变
K-S	Kurdjomon-Sachs
LOM	光学显微术
N-W	Nishiyama-Wassermann
PTFE	聚四氟乙烯
SMA	形状记忆合金
SME	形状记忆效应
TRIP	转变诱导的塑性

6.1 引 言

无扩散固态相变（diffusionless solid-state phase transformation）在相变过程中并不要求长程扩散（long-range diffusion），只需要原子作一些微量地移动，其移动距离通常小于这些移动原子与相邻原子间的间距，并且这些原子之间保持一定的关系。因此，无扩散相变表现出与扩散相变明显不同的一些特征。

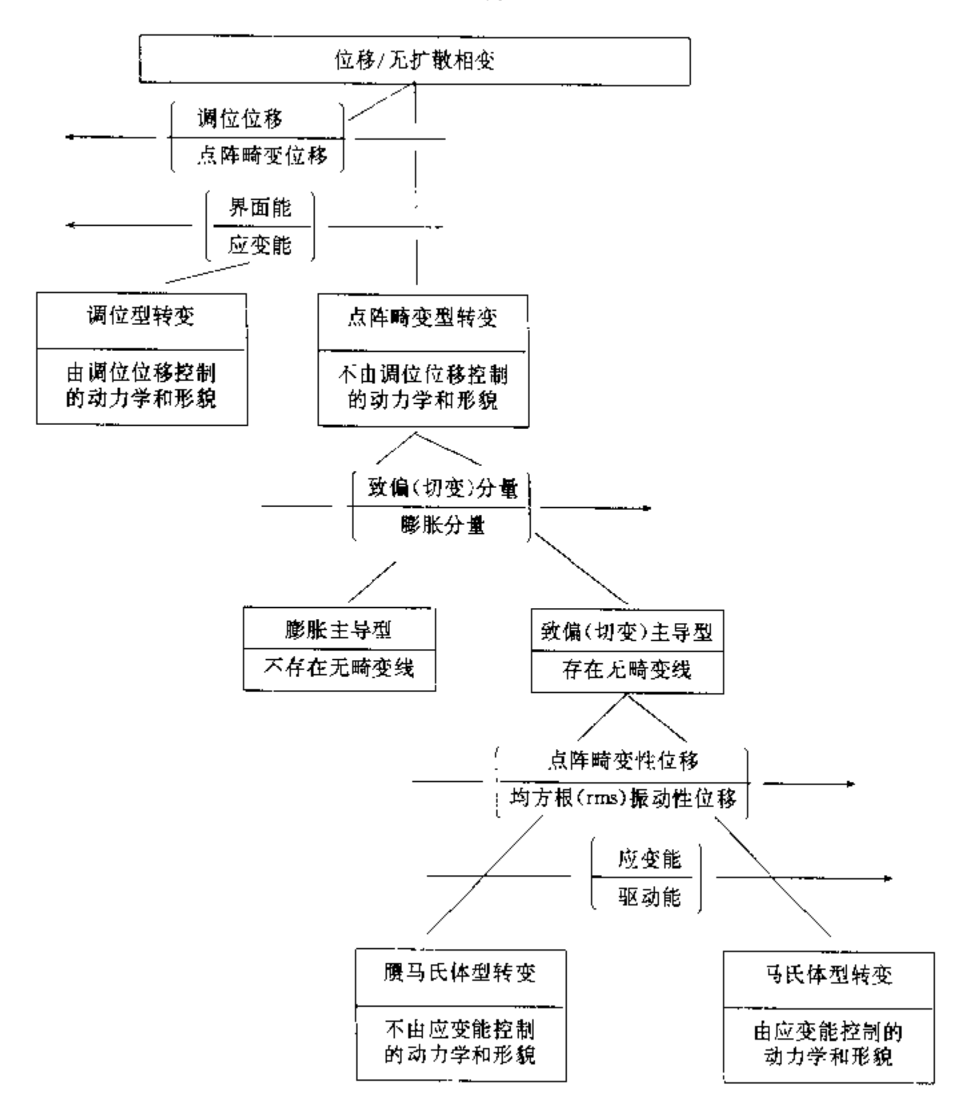


图6-1 Cohen等(1979)提出的位移/无扩散相变分类大纲

马氏体型转变（martensitic transformation）通常被作为无扩散固态相变的原型。许多其它的无扩散固态相变由于某些转变特点非常相似而有时被错误地归类于马氏体型转

变。为了避免种种误解，Cohen 等（1979）提出了一个分类大纲（classification scheme）来鉴定各种主要的位移型相变（displacive transformation）在分类学上的位置，这些位移型相变显示出与马氏体型转变相同的某些特征，但又有与马氏体型转变截然不同的一些特征。Cohen 等提出的分类大纲如图 6-1 所示，大部分位移型相变遵循这种划分。在图 6-1 所示的分类大纲中，马氏体型转变在种类繁多的位移/无扩散相变（displacive/diffusionless phase transformation）中仅仅是其中的一个分支。

本章首先讨论 Cohen 等（1979）提出的这种分类法，然后在随后几节论述各种位移型相变的晶体学、热力学和动力学的概况。尽管本章的目的不是给出所有具有这种类型转变的材料的全部细节，但对已经被观察到具有这些转变的一些最重要的材料体系则给予系统的阐述。在对观察这些转变的若干实验技术作出简单讨论的基础上，扼要地综述了这种类型转变的材料在目前的一些应用。

6.2 分类和定义

在固态材料中，结构的变化如果是由一些个别的原子或原子团的合作移动（coordinated shifts）所导致，其结构的变化就被称为“位移型的”，这些原子被认为是相对于它们的近邻原子以规律化的方式移动。通常，人们可以把这类位移型转变描绘成“均匀点阵畸变性应变”（“homogeneous lattice-distortive strain”）和“调位”的某种组合。

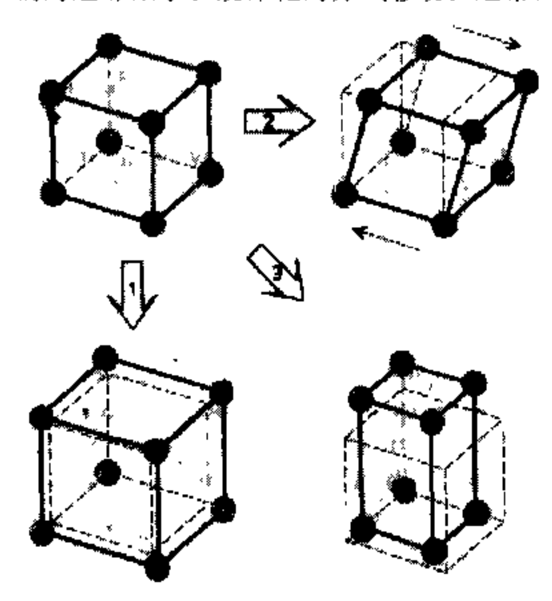


图 6-2 立方点阵的一些点阵畸变性变形的示例：(1) 在三个主轴方向上的膨胀使其转变成另外一个具有较大的点阵参数的立方点阵；(2) 沿 (001) 面的切变使其成为单斜点阵；(3) 沿 [001] 轴拉伸并同时沿 [100] 和 [010] 轴收缩，形成一个正交点阵

点阵畸变性形变（lattice-distortive deformation）是一种均匀的应变，这种应变把一种点阵转变成另外一种点阵，部分例子如图 6-2 所示。人们可以用矩阵把这种均匀应变表示成

$$\boldsymbol{y}=\boldsymbol{S}\boldsymbol{x} \tag{6-1}$$

这里应变矩阵 $\boldsymbol{S}$ 使一个点阵矢量 $\boldsymbol{x}$ 形变成某个点阵矢量 $\boldsymbol{y}$。这种应变是均匀的应变，这是因为式（6-1）把一些直线转变成另外的一些直线。因此，母相（parent phase）的某个球体将被转变成另外一个球体或者转变成一个椭球体。椭球体的实际形状取决于其在三个主轴方向上的形变。如果一个球体被完全地嵌镶在母体相内并且承受着应变 $\boldsymbol{S}$，则与这种形变相联系的体积和形状变化将在母相或生成相（product phases）中，或者在母相和生成相中，引起弹性应变，有时还引起塑性应变。点阵畸变位移从而产生弹性应变能。此外，形成了将母相和生成相分隔开的界面，同时产生了界面能。在转变过程中，转变驱动能（transformational

driving energy）必须克服弹性应变能和界面能这两种能量。由图 6-1 显而易见，这些能量的相对大小在这个分类大纲中起着重要的作用。

• p. 344 •

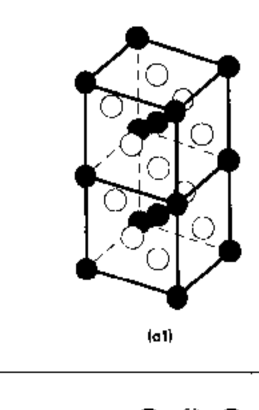
调位（或挪动）是若干原子的某种协调运动，就其本性而言，并不产生点阵扭曲性变形，而是只改变晶体的对称性或者是晶体的结构；转变前的某个球体经过转变之后仍然保持同样的球体。在理想的情况下，调位形变不产生应变能，于是只有界面能。图 6-3 给出了调位位移的两个例子。调位形变（Shuffle deformations）可以借助于“点阵波调制”（lattice wave modulations）而表示成

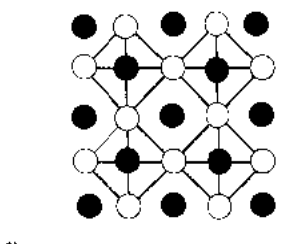
$$\Delta \boldsymbol{x}=A_j(\boldsymbol{q})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}) \quad (6\text{-}2)$$

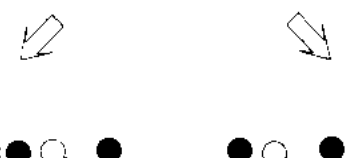
上式中，$\boldsymbol{r}$ 是点阵矢量，$\boldsymbol{q}$ 是给出调制的方向和倒易波长的波矢量，A 是扰动振幅，而 j 表示波的偏振（polarization of the wave）。调位形变也可以用各种原子亚点阵（atomic sub-lattices）的相对位移来表示，其原子亚点阵根据所对应的单胞来确定这两个相的结构，这里的单胞不必是初基胞。

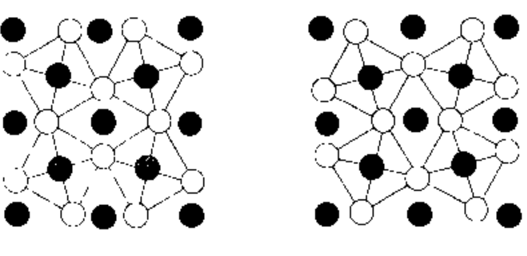
• p. 345 •

根据上面提到的那两类原子位移的相对贡献的大小，从而根据界面能与应变能之比，Cohen 等（1979）把位移型转变再分为两大类。就此而论，他们把“调位型转变”与“点阵畸变型转变”区分开来。由于点阵畸变型转变导致弹性应变能和界面能，而调位型转变仅引起界面能，人们发现两者在转变的动力学和形貌学方面的一些主要差别，证明这种区分是正确有理的。调位型转变不一定是单纯的调位形变，有时也会出现一些小的畸变性形变。因此，除了纯调位位移外，这些调位型









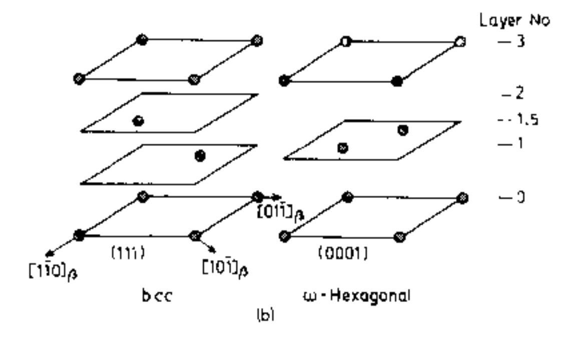


图 6-3 $SrTiO_3$ 中的调位位移（图中，●表示 O 原子，○表示 Sr 原子，●表示 Ti 原子）：(a1) $SrTiO_3$；(a2) 一些氧原子的位移可以通过围绕那些钛原子交替地顺时针旋转和逆时针旋转来表示；(b) 在 β (b.c.c.) 点阵中的那些 (111) 面和六方 ω 点阵中的那些崩塌的 (0001) 面的调位位移（Siska 等，1982）

转变也包括由一些膨胀位移引起的那些转变，只要这些膨胀位移小得不足以显著地改变凋位型转变的动力学和形貌。

• p. 346 •

均匀点阵形变可分为两部分，即膨胀部分（dilatational component）和致偏（切变）部分［deviatoric（shear）component］（见图 6-2），根据这两部分形变的相对大小，那些点阵畸变型转变本身再被细分。由于一些初始的、各向同性膨胀过的球不相交，因此矢量的长度经过转变已经发生了变化。另一方面，经过纯切变得到的椭球与初始球相交，因此存在一套矢量，其长度保持不变。一般认为，这种形变可用“无畸变线”（“undistorted line”）来表征。只有在致偏或切变形变量显著地超过膨胀形变量时，无畸变线才可能由均匀点阵形变形成。

因此，Cohen 等（1979）把存在某种不变线的转变看成是由切变控制的转变。人们在有和没有不变线的一些相变之间，或者在“膨胀控制”和“切变控制”的一些转变之间又作了进一步的划分。

如果点阵畸变性位移的量值大于与这些点阵振动位移有关的量值，那么所牵涉到的弹性应变能就较高。但是，如果两者的量值相近，则这些应变能就不大，因而将不会主导转变的形貌和动力学。在后一种情况中，我们涉及到“赝马氏体型转变”（quasi-martensitic transformation）。所以前者（即“马氏体型转变”）是那些位移型或无扩散型相变，其点阵畸变性位移大得足以主导转变的形貌和动力学。“马氏体”现在是赋予由马氏体型转变引起的生成相的名称。由于转变过程中涉及到体积变化和应变能，因此，马氏体型转变需要成核并经过母相和生成相的两相共存区；它是一级无扩散相变。所以，正转变和逆转变分别伴随着放热和吸热效应，而且正转变温度和逆转变温度不同，被一个热滞后量分隔。

固态→固态的相变中存在各种各样的无扩散相变，在这些无扩散相变中，马氏体型转变从前非常引人注目。历史上，“马氏体”这个名称由 Osmond 于 1895 年提出，用于对碳钢在淬火过程中得到的硬生成物的命名，以纪念著名的德国冶金学家 Adolph Martens。人们发现钢中的马氏体型转变具有若干独特的结构和显微结构特点。在过去几十年的研究中，人们认识到马氏体也在许多其它的材料中形成，例如一些超导体、有色铜基合金、氧化锆、聚合物和生物材料，而马氏体在氧化锆中形成则在最近成为陶瓷学家普遍研究的课题。

• p. 347 •

马氏体型转变已经成为一系列国际会议的主题，如 1965 年在英国的 Scarborough、1975 年在加拿大的 Toronto、1976 年在日本的 Kobe、1977 年在前苏联的 Kiev、1979 年在美国的 Cambridge、1982 年在比利时的 Leuven、1986 年在日本的 Nara 和中国的桂林、1988 年在日本的东京、1989 年在联邦德国的 Bochum 和澳大利亚的 Sydney 等分别举行了有关的国际学术会议。马氏体型转变的研究之所以越来越被人们重视，是因为这些研究不仅有其学术价值，而且在很大程度上可以归结于其在工业上的大量应用，如马氏体时效处理（maraging）、TRIP［相变诱发塑性（transformation-induced plasticity）］以及双相钢（dual-phase steels），另外还包括形状记忆效应（shape-memory effect）、高阻尼能力（high damping capacity）和陶瓷中相变韧化（achievement of transformation toughening in

ceramics）的一些应用。

这里提醒人们对“块状相变”（massive phase trasformation）引起注意也可能是有意义的。这种类型的相变在快冷过程中出现，虽然它是成分不变（composition-invariant）的转变，而且转变界面相对地快速移动，但是它不属于现在处理的范畴。Massalski（1984）把块状相变定义为一种非马氏体的成分不变的反应，牵涉到那些相界面的扩散（请见本丛书第5卷第5章）。

本章对“贝氏体转变”（bainite transformation）也没有论述，这些贝氏体转变虽然显示出马氏体转变的某些特点，但伴随着一些扩散过程。若要详细了解，请读者参考 Aaronson 和 Reynolds（1988）的综述，最近召开的有关贝氏体的 ASM 专题讨论会论文集，以及本丛书第7卷第1章。

6.3 无扩散相变的概况

不同的无扩散相变具有一些共同的特征，如结构变化的晶体学特性、预备转变态（pretransformation state）、转变机制、显微结构和由转变引起的形状变化以及热力学和动力学方面等等。在分别论述无扩散转变的每个子类之前，我们先在随后一节探讨那些较普遍的特性。

6.3.1 结构关系

本节论述结构变化的一些晶体学特性。首先确定在初始点阵中的任何矢量和生成相中由初始点阵中的任何矢量演变而成的那个矢量之间的一个独特的关系即点阵对应关系（***C***），这总是有用的。点阵对应关系（lattice correspondence）就是在母相中规定一个结构单元，这个结构单元在均匀形变的作用下被转变成生成相的一个结构单元。因此，这样的点阵对应关系告诉我们生成相的哪些矢量、晶面和单胞来源于母相的一些特定矢量、晶面和单胞，而不考虑它们之间的相互取向关系。对于每一种结构变化，都存在很多种方法来得到点阵对应关系，而我们应该选择这样一种对应关系，它所涉及的原子位移最小并且能最好地反映实验上被观察到的取向关系。

• p. 348 •

在转变前后，一些标定的矢量、晶面等之间的实际关系（包括它们之间的相互取向）由点阵形变给出。把这种点阵形变（纯粹从形式上）分解为某种纯应变和某种纯旋转，这在数学上是方便的，结果是该对应关系表明什么是纯应变（pure strain）。如果知道应变椭球的主轴，无畸变线只要存在，这些无畸变线的方向就能很容易地被找到。对于铁合金中 f. c. c. →b. c. c.（或 b. c. t.）的转变，Bain 于1924年提出了这样的点阵对应关系；在文献中把它称为典型的 Bain 对应关系（Bain correspondence）或 Bain 应变（Bain strain），或者称为 Bain 对应关系和 Bain 应变。从此以后，人们对于若干其它的结构变化已经发表了点阵对应关系（***C***）和一些与点阵对应关系有关的纯应变（***B***），图 6-4 给出了一些例子。

在最初的 Bain 应变中，一个四方晶胞用两个相邻的面心立方单胞来描绘，因此，它沿 z 轴收缩约20%，而沿 x' 轴和 y' 轴膨胀约12%。另一个例子是从 NaCl 型结构转变成

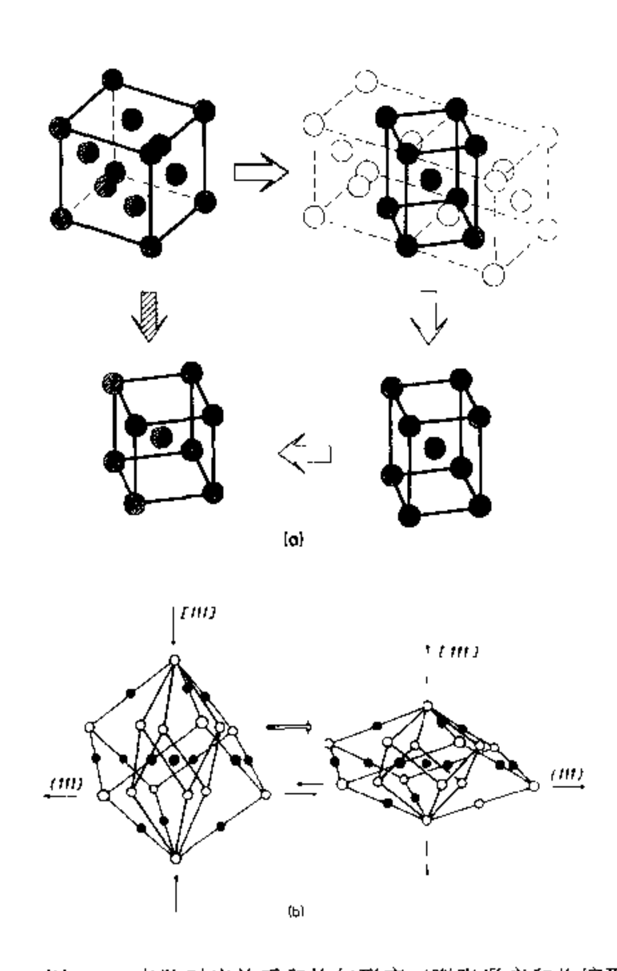


图 6-4 点阵对应关系和均匀形变（膨胀形变和收缩形变）的实例：(a) f.c.c.→b.c.c. 或 b.c.t.（Bain，1924）；(b) NaCl 型结构→CsCl 型结构（Shoji-Buerger 点阵形变）（Kriven，1982）

CsCl 型结构，其转变需要沿[111]体对角线收缩 40%而在垂直于(111) 面的方向上各向同性地膨胀 19%，体积的变化约为 17%。

然而，只有一些均匀应变并不是总能全面地描述这种结构转变。要在形变后的单胞内得到准确的原子排列，可能需要一些附加的原子调位。

对于某些材料有一种特殊情况，即结构的变化可以通过保持一个主方向不变的某种纯形变来实现。这种情况在一些聚合物(polymers)中发现。例如在聚乙烯中就被发现有这种情况，聚乙烯是具有正交结构和单斜结构的多晶型物，其聚合链与 z 轴平行，这些强共价性键合的链不一定能通过其形变来畸变，结果是沿 z 轴的纯形变为零 ($e_3=0$)。在形变过程中，这些链以如下的方式被横向变位，也就是使那些剩余的主应变之一变成正的 ($e_2>0$)，而另一个变成负的 ($e_1<0$)（Bevis 和 Allan，1974)。

上面所举实例的应变椭球具有一种特殊形状。生成相的那些无畸变矢量圆锥退化为一对平面，这一对平面在纯应变中沿相反方向旋转。因此，如果点阵的总形变包括了某种合适的旋转，这一对平面的任一个都可能是不变的。因为在这个平面上的所有矢量都没有畸变，这个转变被称为是一种“不变平面应变（IPS)”(invariant plain strain) 型转变。纯 Bain 应变就等价于在那个不变平面上的一个简单剪切应变。因为这个不变平面也是在基体相和生成相之间的一个匹配平面 (matching plane)，而且这两相必须同时存在，所以，为了使生成相和母相沿那个不变平面即惯习面 (habit plane) 接触，一个旋转 θ 角的刚体旋转 (***R***) 是需要的。

· p. 349 ·

类似的情况也在结构不太复杂的一些体系中被发现，如在钴中 f.c.c.→h.c.c. 的转变。这两相都是密堆结构，基面上的简单切变使立方密堆结构转变成某种六方密堆结构。由于在转变过程中基面上那些原子间距没有显著的变化，因此那个简单切变面就是接触面或者惯习面 (HP)。然而，这种情况只有当转变过程中体积的变化为零时才会出现，在上面引用的例子中，当 h.c.p. 相具有理想化的轴长比 1.633 时才会出现这种情况。

如果那些主应变都不为零，而是其符号为正、负混合的主应变，情况就变得很复杂。为了在两相共存的一些情况中实现沿着接触面匹配，还需要有某种形变附加在那个纯 Bain 应变上，以获得一个不变面。因为最终的点阵已经由那个 Bain 应变产生，这种附加的应变应该是一个“点阵不变应变”（lattice invariant strain）。在生成相或基体相中、或者在这两相中的滑移（slip）和孪晶作用（twinning）是一些典型的点阵不变应变，这两种形变模式大略地如图 6-5 所示。在这种情况下，无扩散相变可以借助于由纯点阵应变（***B***）、刚性点阵旋转（***R***）和非均匀点阵不变形变（***P***）构成的某种类似的模式来表示。非均匀点阵不变形变还伴随着某种形状变化，这在宏观上可以认为是均匀的形状变化。这样的一种组合是马氏体的典型代表，将在第 6.8.1.4 节论述。

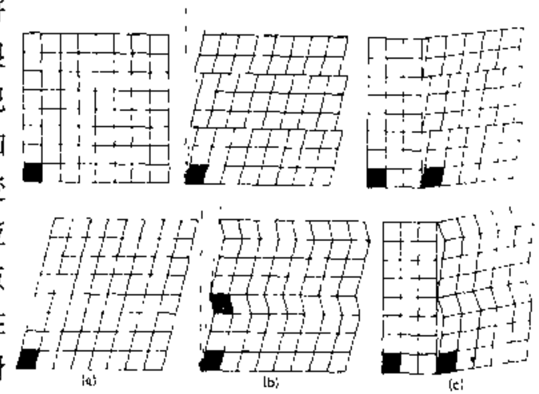
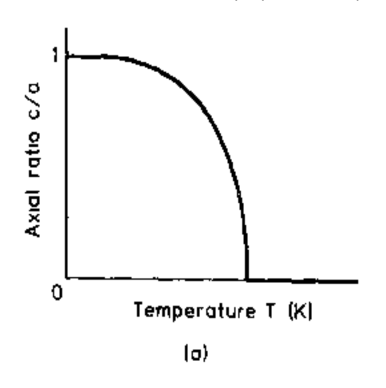


图 6-5 形变模式示意图：(a) 均匀点阵形变；(b) 非均匀点阵不变形变 （滑移和孪晶）；(c) 点阵旋转

立方结构→四方结构的转变在许多金属体系和非金属体系中出现，这些转变需要特别的注意。伴随这些转变的体积变化有时非常小甚至不存在，并且 c/a 比不是突然地变化而是逐渐地变化（图 6-6），于是此转变被说成是“连续的”。c/a 比可以小于 1，也可以大于 1，取决于成分和温度。在很多体系中，特别是在那些属于赝马氏体的体系中，与此转变联系着的形状变化非常地小，因为仅弹性调节（elastic accommodation）就足以实现点阵匹配。然而，在体积变化为零时，c 和 a 可能会不连续地变化。



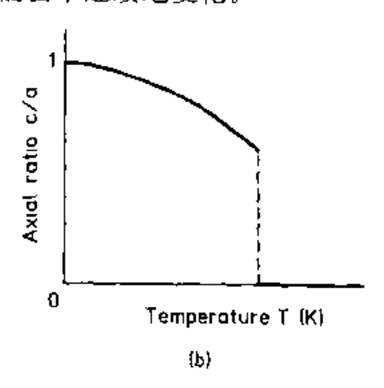


图 6-6 在立方结构→四方结构的转变过程中，测量到的 c/a 与温度的依赖关系。(a) 二级相变；(b) 一级相变

· p. 350 ·

在以上晶体学方面讨论的基础上，我们可以列出无扩散相变的最典型的一些特征（表 6-1）。

表 6-1　各种类型无扩散相变的一些典型特征简表

无扩散转变的类型 \ 特征	结构变化		纯点阵形变		
			主应变		体积变化
	类型*	转变级**	符号	数值	
调位型	C 或 D	F S	全为 0	0	$0—10^{-5}$
膨胀型	D	F	全+或 全－	大	大：10^{-1}
赝马氏体型	C 或 D	F S	+、－混合	小	小：$10^{-4}—10^{-3}$
马氏体型	D	F	+、－混合或 为 0、+和－	大	小或大： $10^{-2}—10^{-1}$

* C：连续型，D：不连续型；

**F：一级结构变化，S：二级结构变化。

6.3.2　无扩散相变的预转变态

无扩散结构变化可以通过一些原子的位移来实现，例如一些原子调位和切变。在高于转变温度的一些温度，新的原子排列组态（new atomic configuration）已经在一些材料体系中孕育。母相中的一些原子于是变得更容易地呈现出接近于它们在新相中的位置，因为在冷却过程中作用于这些原子上的回复力减弱。在某些情况下，这种回复力在达到相变温度时甚至于完全消失。

一些调位型转变起因于母相的某种振动失稳（vibrational instability），因而被称为“软模”相变（soft-mode phase transformations）。简而言之，软模是一种振动模，其振动频率的平方随着温度接近于相变温度而趋于零。平均静态原子位移类似于某种振动模的振动位移冻结了的模式（frozen-in pattern）。根据 Vallade（1982）的研究，“在简谐近似的范围内，晶体点阵振动可以分解为一些独立的平面波（声子）[independent plane waves (phonons)]，这些独立的平面波通过一套对应于确定频率的集体原子位移（collective atomic displacements）来表征。所涉及的能量是该振动模动量的平方的函数、也是该振动模本征频率的平方的函数。这些本征频率只取决于有关的那些原子的质量和力常数。显然，一个本征频率为零与该振动模的回复力为零相对应，于是振动的振幅可以无限制地增大，点阵处于力学上不稳定态。点阵的稳定只有通过改变原子的平衡位置，相应地改变那些力常数，才能得到恢复。”

• p. 351 •

就 $SrTiO_3$ 而言，氧原子的那些旋转振动模被冻结到低于 110K 的低温位置。对于一级相变和二级相变，用该旋转振动模的本征频率的平方所表示的软化（softening）与温度的依赖关系被示意性地描绘于图 6-7。通常，低温相随着温度向 T_c 升高也显示出一个软模。

点阵软化也可以用静态法（static approach）来处理。在静态法中，当点阵经受了小的静态或准静态均匀应变时，考察点阵的稳定性。自由能于是被表示成那些弹性常数的

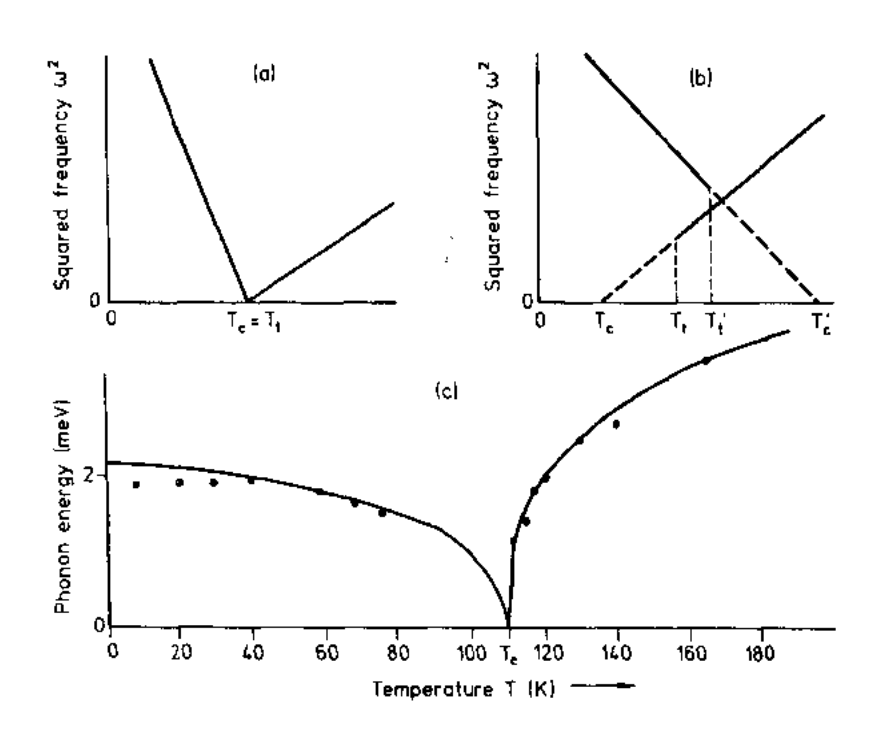


图 6-7　软化模频率的平方与温度的依赖关系，T_c 和 T_t 分别是临界转变温度和转变温度。(a) 二级相变，(b) 一级相变，(c) 在 T_c 以上和 T_c 以下测得的 $SrTiO_3$ 的声子能量。(Rao 和 Rao，1978)

一种函数；如果一个点阵在经受了小的均匀应变时是稳定的，那么对于所有可能的应变，这个点阵的弹性自由能必定是增加的。对于立方点阵，这在数学上被表示为弹性张量的所有本征值必须为正值，换句话来说，就是要求 $C_{44}>0$，$(C_{11}-C_{12})>0$ 和 $(C_{11}+2C_{12})>0$。

力学失稳的趋势也可以通过检测声子色散曲线来研究，色散曲线给出该振动模的波矢量 $\boldsymbol{q}$ 和它的本征频率之间的关系。点阵失稳性可能对应于均匀的原子位移($\boldsymbol{q}=0$)或被调制的原子位移 ($\boldsymbol{q}\neq0$)，而软声子可以属于光学支或声学支，所测色散曲线的实例示于图 6-8。在锆的色散曲线中，纵声学支在 $\boldsymbol{q}=2/3[111]$ 附近出现一个低谷，这是锆由高温 b.c.c. 结构转变成 ω 结构所需要的模。在接近于转变温度 46K 时，Nb_3Sn 的色散曲线横声学支的斜率在原点处变化很小。这与实验观察到弹性切变常数 $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ 的值趋于零的结果符合得相当好。由该软模导致的那些原子位移与立方→四方结构形变相联系的那些原子位移完全一致。对于典型的形状记忆马氏体合金 Cu—Zn—Al，虽然纵声子色散曲线 (LA 支) 呈现一个反常的低谷，在 $\boldsymbol{q}=2/3$ [111] 处却不存在软模；垂直于它

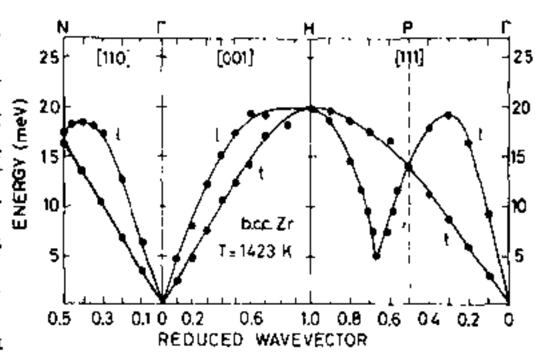


图 6-8　体心立方锆的声子色散曲线。纵声子色散曲线 (l) 在 $\boldsymbol{q}=2/3$ [111] 附近出现一个明显的低谷 (Sikka 等，1982)

测得的分支表明，在倒空间的那个点是一种鞍点（saddle point）而不是最小点。然而，对应于 C' 的小值，沿［110］方向（偏振为（［1$\bar{1}$0］）的 TA2 横声学支显示出的斜率不大（Guenin 等，1982）。对于 Cu—Zn—Al，人们已经提出了一些把低谷异常和小斜率都考虑进来的转变模型。

• p. 352 •

在一些经历着立方→四方结构转变的材料中，用透射电子显微镜已经观察到母相中的花呢状图案（tweed-like pattern）。这种花呢状图案的衬度特点在于一个调制〈110〉方向，某种{110}〈1$\bar{1}$0〉切应变和与母相无公度的一种调制。所有这些预转变现象或先驱物行为是稳定的调制相的证据还是亚稳的调制相的证据、或者它们是否是由形核和生长过程的动力学决定的轮廓分明的后生物（well defined artifacts）尚无定论。

关于 βCu 基、Ag 基和 Au 基合金有一个长期争论而现在已经被解决的问题，就是淬过火的一些合金母相的电子衍射图出现额外的衍射极大。在那几年中，人们对这些额外的衍射极大给予了各种各样的解释，经常偏重于把它作为一种可能的预马氏体特征（possible prematenstic character）。然而，系统的研究确认了这些现象实际上是在位于薄膜样品的表面并延伸至 1μm 深处的一些马氏体结构中得到的。

在考虑马氏体型转变时，点阵缺陷和点阵失稳的综合所起的作用是特别有意义的。在这些缺陷周围所存在的一些大的形变可以诱发局域化的点阵失稳（Guénin 和 Gobin，1982），这在进一步的冷却或者施加应力的过程中会触发控制马氏体形核。

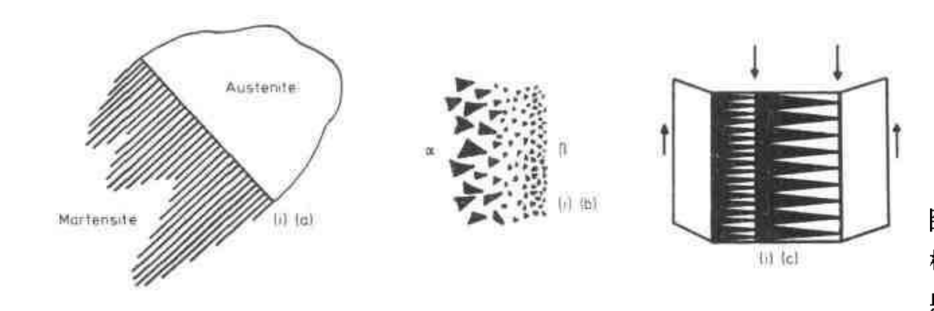
Delaey 等（1979）、Nakanishi（1979）、Vallade（1982）、Nakanishi 等（1982）以及 Barsch 和 Krumhansl（1988）已经对预转变点阵失稳性和软模以及它们与无扩散相变的关系做了综述。有关马氏体的软声子或弹性刚度软化处理方法（soft phonon or soft elastic stiffness approach）的正确性是一个艰难而且有争议的问题。

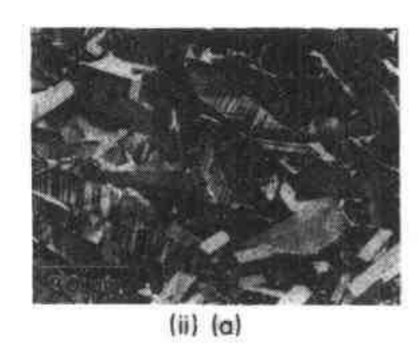
6.3.3 转变机制

• p. 353 •

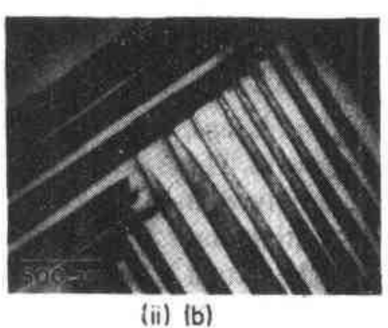
应当强调指出的是，上面所考虑的纯点阵畸变并不一定蕴涵着那些原子在转变过程中实际运动的途径。对于二级相变，随着从 T_c 开始降低温度，整个点阵内部发生连续的变化。根据软模概念，新相的出现被认为是某个特定波长振动的冻结。以立方→四方结构的二级转变的 Bain 型应变为例，它等价于两个{110}〈1$\bar{1}$0〉切应变，这两个切应变对应的切变常数 C' 在 T_c 温度变为零。因此，转变机制并不是一些膨胀着的原子运动和收缩着的原子运动的某种组合，而是这个系统中长波切变型运动在{110}面沿〈1$\bar{1}$0〉方向的锁定（lock-in）。

说到马氏体型转变，情况并没有如此简单。那些 Bain 型应变仅仅与起始点阵和最终点阵之间的对应关系有关，它们没有给出实际被观察到的起始点阵和最终点阵之间的晶体取向关系。以实验确定的那些晶体取向关系为基础，人们提出了一些不同的转变机制，例如，沿着取向关系所涉及到的那些方向和在那些晶面上的一些切变。然而，已经发现这些切变机制太简单，与实验结果不相符。最近，人们对于由 b. c. c. →密堆积结构的马氏体型转变已经提出了一种转变机制；与均匀切变相结合的一些软声子模的凝聚态解释了所发现的各种结构。针对同样的这些转变，Ahlers（1974）提出了一种双切变机制（two-

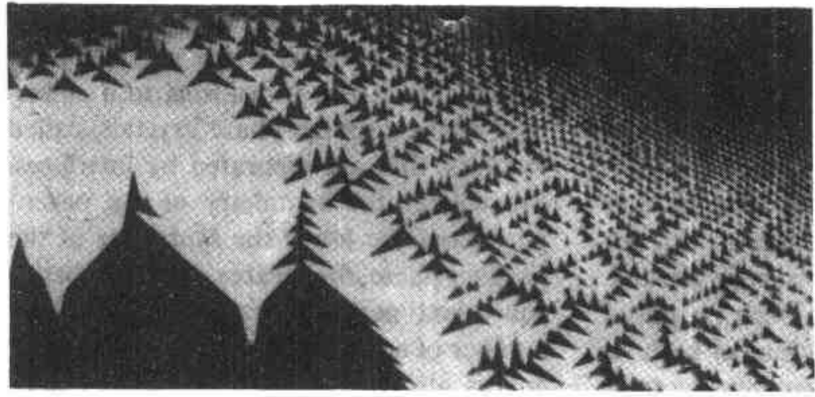




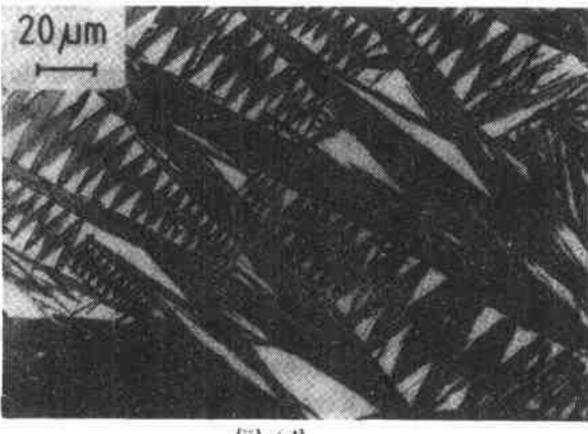
(ii) (a)



(ii) (b)



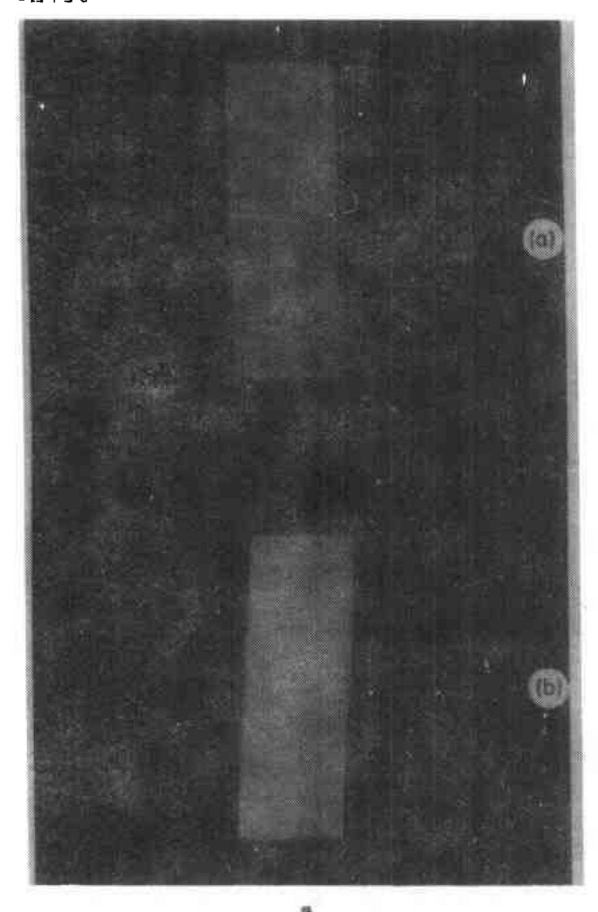
(ii) (c)



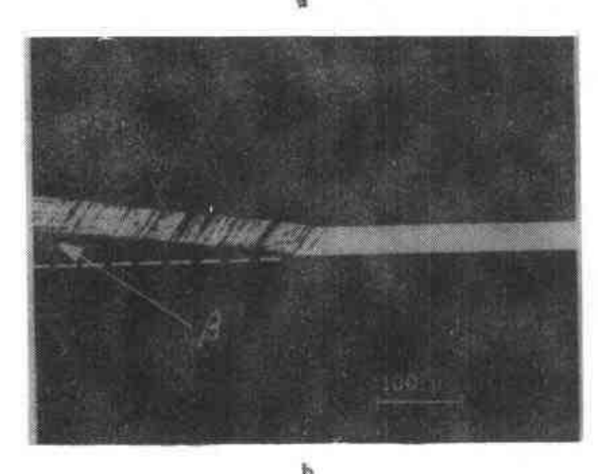
(ii) (d)

图 6-9　由无扩散相变得到的一些典型显微组织分类。(i)显微组织示意图：(a) 马氏体和奥氏体；(b) 石英中低温 α-相和高温 β-相之间的 Dauphine 孪晶；(c) 经历了正交→单斜转变的五磷酸钕 (neodymium pentaphosphate) 中存在的锯齿状畴结构 (zig-zag domain structure) (James, 1988)；(ii) 光学显微照片和透射电镜照片：(a、b) 孪生正交 $YBa_2Cu_3O_x$ 高温超导体的显微组织 (引自 H. Warlimont, 1989)；(c) 在温度为 α→β 相的转变温度(846K)，SiO_2 中的畴 (引自 Van Tendeloo, 1989)；(d) 钢中马氏体显微组织的分形特性 (引自 Hornbogen, 1989)

shear mechanism)：第一次切变形成了那些密堆积面，而第二次切变就形成了那种密堆积结构。



a



b

图 6-10　与马氏体有关的宏观的形状变化：(a) 转变成马氏体前（(a)）和转变成马氏体后（(b)）的一个 Cu—Zn—Al 单晶；(b) 一根部分转变的铁晶须（引自 Wayman，1989）

• p. 355 •

马氏体型转变是以成核和生长的形式出现的一级相变。生长阶段通常是经过界面移动使母相转变为完全形成的生成相。对于成核，必须考虑两种类型的途径，即“经典的”和“非经典的”成核途径 (Olson 和 Cohen，1982)。“非经典的”成核途径牵涉结构的连续变化，而“经典的”成核途径则是形成结构与完全形成的生成相相同的晶核。适合于各种类型的马氏体转变的确切机制尚无定论。

6.3.4　显微组织

由无扩散相变产生的显微组织具有一些典型的共同特征，这些特征大部分与转变的晶体学有关。在很多材料中，转变与对称性的降低相联系，结果是形成了生成相的种种等价取向态。母相的某个单晶于是转变成一群生成相晶粒，这些晶粒被称为变体，它们被一些界面分隔开来。母相的对称性越高、生成相的对称性越低，该转变的等价方式数就越多。等价取向或变体的数量也由对称元素来决定，这些对称元素是被保留还是破缺应归于 Bain 应变。这些变体的集合构成显微组织。

所进行的一级转变或者二级转变也限定显微组织，在一级转变的情况中，除了有生成相与生成相的界面或同相界面 (homophase interfaces)，还产生了母相与生成相的界面或异相界面 (heterophase interfaces)，而在二级转变的情况中，仅形成生成相与生成相的一些界面。在一级转变的情况中，最初形成的那些片状组织能够长得比那些后来形成的片状组织更大，这可能导致显微组织具有某些特征，例如具有分形特征 (fractal characteristics)。

图 6-9 展示了由经历过无扩散相变的材料得到的一些典型显微组织的分类。

6.3.5 形状变化

如果人们能够成功地把母相的一个单晶转变成其生成相的一个单晶，则宏观上可观察到的形状变化（shape change）就会清楚地反映那种Bain型应变，这就是可能获得的由转变诱发的最大形状变化。取决于对称关系，生成相变体中存在多少种取向，就可以在多少种取向中获得这种形变。

马氏体型转变中，与单个马氏体片（martensite plate）的形成相联系的宏观形状变化不仅是Bain应变的结果，也是点阵不变性形变的结果。总的宏观形状变化主要是沿着马氏体变体的惯习面上的剪切形变。这个马氏体片不是含有大量的堆垛层错（stacking faults），就是内部被孪晶化。因此，这个马氏体片不是一个单晶。如果单一马氏体片被孪晶化而且在转变之后承受外部作用应力，附加的形状变化通过去孪晶（detwinning）而得到。只有这样，最终的产物才是生成相的一个单晶。图6-10(a)显示了一个β—Cu—Zn—Al单晶转变成单个马氏体变体后形状的变化，而图6-10(b)显示了一根铁晶须（iron whisker）部分转变后的形状变化。

以一些Cu基马氏体为例，在应力作用下通过无扩散转变，生成相本身可以进一步转变成另一个马氏体，因此，总的形状变化是这两种转变的晶体学组合。

• p. 356 •

转变过的样品通常含有大量的单一生成相畴，这些畴以特定的组态排列。在一些体系中，这些畴被如此排列使得它们的形状变化相互适应。因为每个生成相的变化与某种不同取向的形状变化相联系，在转变过程中作用的机械应力将促使那些变体的形成，这些变体弛豫着作用应力。

如果生成相的某个单晶承受机械应变，它不是被转变成该生成相的另一个不同取向的单晶，就可能被形变成该生成相的另一个不同取向的单晶（图6-11）。若干铁弹材料（ferroelastic materials）也具有类似的典型行为，这种再取向（reorientation）在铁弹材料中被称为“切换”（switching）（Wadhawan，1982）。这些铁弹材料中的切换力不仅可以是机械应力，而且可以是电场力或者是磁场力，其畴不是被电场极化就是被磁场极化。

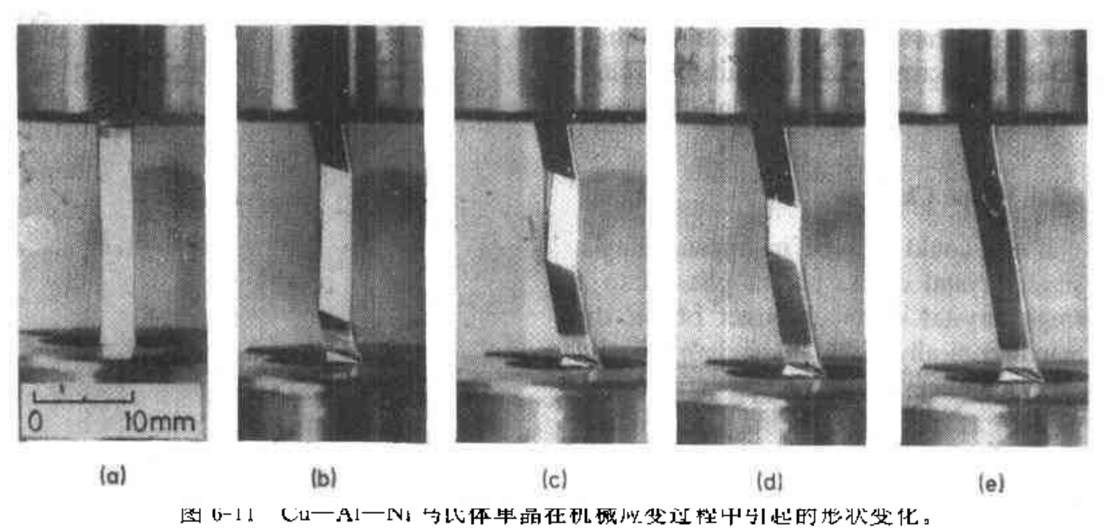


图6-11 Cu—Al—Ni马氏体单晶在机械应变过程中引起的形状变化。
(a)—(e)一系列描述随着时间的延长而发生的形状变化的低倍照相图（Ichinose等，1985）

如上所述，在一级相变中，完全转变的形状变化是从局部区域开始，并在某个不大的温度间隔内逐步地扩展到整个试样，而在二级相变中，一旦达到临界转变温度T_c，试样立即均匀而连续地改变其形状。

直至现在，我们已经讨论了由正转变（forward transformation）引起的形状变化。很明显，如果低温相的一个样品，如某种单晶或者聚合变体（polyvariant），被加热到逆转变温度以上，类似的一些形状变化也能被观察到，只要这个逆转变（reverse trasformation）也是无扩散转变。二级相变中的情况是直接的，那个在低于T_c温度的顺转变过程中形状发生改变而且最终形变了的样品，在高于T_c温度时，以均匀而连续的方式回复到它原来的形状。对于一级相变，其逆转变是比较复杂的，至今还没有完全搞清楚。这在很大程度上取决于正转变是否完成，也取决于马氏体片的生长是以爆发式出现还是在热弹性条件下出现（见下文）。如果逆转变以无扩散方式出现，则根本不能确定原来的形状是否被恢复。取决于生成相的晶体对称性，逆转变可以通过多种晶体学等价途径来完成。在逆转变过程中发生的那些形状变化是形状记忆效应的起源，这将在第 6.11.2 节论述。

• p. 357 •

6.3.6 转变热力学和动力学

一个无扩散相变可以是二级相变也可以是一级相变。二级相变通常用唯象的朗道理论（phenomenological Landau theory）来处理，而一级相变则用经典热力学来处理（Kaufman 和 Cohen，1958）。然而，朗道理论也已经被扩展应用到一级相变（Devonshire-Ginzburg-朗道理论），最近，Falk（1982）已将此理论应用于马氏体型转变。请读者参考本卷第 3 章对这些理论的介绍。

化学驱动力（chemical driving force）在一级无扩散转变的经典热力学中占有核心位置，本卷第一章对此作了详细介绍。因此，在下文中，仅对与无扩散相变直接有关的那些方面进行论述。

由于一个无扩散相变与化学成分变化没有关系，母相和生成相都具有完全同样的一组均匀的化学成分，因而它们被作为单一组元体系来处理。对于结构变化可简便地用位移参数来描述的那些相变，按照朗道理论，人们把自由能作为序参量（order parameter）的函数来唯象地描述可得出一些有趣的结论。以下我们把自由能作为温度和成分的函数来讨论。其它一些可能的热力学态变量包括外压力、机械应力、磁场强度和电场强度等强度量。

对于母相（以P来表示）和生成相（以M来表示）之间的一级无扩散相变，化学吉布斯自由能（Chemial Gibbs free energy）作为温度和成分的函数，其变化（ΔG）图解性地表示于图 6-12。生成相可能是那些低温平衡相的某一个，或者是某个亚稳相。

我们再以马氏体型转变为例，该转变开始于M_s温度而终止于M_f温度，这个M_s比T_0低。这意味着完成这个转变需要较高的驱动力。对一个完全马氏体且无应力的单晶加热，逆转变在A_s温度开始，此温度比T_0高。正转变温度和逆转变温度之间的差别就是转变热滞（transformation hysteresis）。于是，真实的一级平衡温度（T_0）可由$\Delta G=0$计算得到，实验上只能根据正、逆转变温度的实验数据把它们并列在一起，而且T_0不一定

在 M_s 和 A_s 的中间。

• p. 358 •

在图 6-12 所示的那些自由能曲线上，已经略去了由该转变的形状变化引起的应变能和界面能。但是，在整个自由能平衡中必须考虑这两项非化学能。与生成相的单畴形成有关的应变能正比于那个畴的体积。界面能与该转变畴的体积无直接关系，仅与其表面与体积之比（surfae-to-volume ratio）有关，而且在界面能呈现各向异性的情况下，它也与界面的取向有关。应变能和界面能都是正值，因此，对于一个正转变，要消耗一部分化学驱动力。然而，如果界面共格还存在，这两项能量都会增加逆转变的驱动力。如果转变成核所需的净驱动力可忽略，逆转变最终会在 T_0 以下开始。

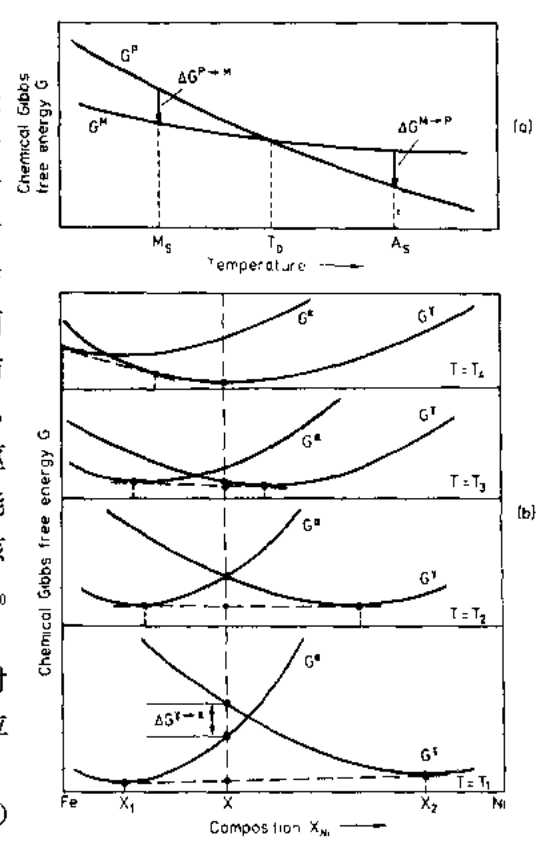


图 6-12　吉布斯摩尔自由能示意图。(a) 作为温度的函数，其成分恒定不变；(b) 作为 Fe--Ni 合金成分的函数，$T_4>T_3>T_2>T_1$，以及 $T_2=T_0$，$X_{Ni}=X$（Mukherjee，1982）

如果考虑单位摩尔体积的自由能，则对于在基体相中形成生成相的某个单畴，单位摩尔体积的总自由能变化由下式给出：

$$\Delta G_{tot}=\Delta G_{chem}+(\Delta G_{elast}+\varphi\ \Delta G_{surf}) \quad (6\text{-}3)$$

式中 φ 是这个单畴的表面与体积比。于是括号中的那两项是非化学能对自由能变化的贡献 $\Delta G_{nonchem}$，式（6-3）就变成为

$$\Delta G_{tot}=\Delta G_{chem}+\Delta G_{nonchem} \quad (6\text{-}4)$$

因此，在 ΔG_{tot} 达到最小值之前，该转变将一直进行，或者说，如果母相与生成相之间的界面可移动，在作用于这个界面的总力为零之前，该转变将一直进行。假设这个界面的前进方向是 $\boldsymbol{x}$，我们可以写出

$$[\partial(\Delta G_{tot})/\partial x]\mathrm{d}x=0 \quad (6\text{-}5)$$

或者

$$[\partial\Delta G_{chem}/\partial x]\ \mathrm{d}x+\ [\partial\Delta G_{nonchem}/\partial x]\ \mathrm{d}x=0$$

于是，这些非化学回复力之和等同于那些化学驱动力。现在的困难任务在于找出这些非化学能项的表达式。人们已经找到三种热力学方法，基本上用来处理这两种非化学能的贡献对该转变行为的影响（Roitburd，1988；Ball 和 James，1988；Shibata 和 Ono，1975，1977）。

根据 Roitburd（1988）的研究，如果晶体被细分为一些畴，这些畴如此配置使得那些分立的应变能可获得某种最大的补偿，那么，这些晶体中由于某种无扩散相变引起的应变能就能够降低。为了确定哪些配置方式在能量上最有利，Roitburd 对于任意的畴排列计算了应变能，然后求这个能量的极小值。这个问题的表述较为复杂，而且通常很难求解，

不过就一些较特殊的情况，Roitburd 获得了成功。

• p. 359 •

Ball 和 James (1988) 对这些畴的形状或排列没有设置什么几何限制，他们发现，要决定其在复杂应力场中产生的显微结构，或者研究一些新的和不寻常的畴排列，这是必须的。他们这项工作的基本目的就是采用变分学计算，发展一些数学模型，能够预测显微组织特别是在母相和生成相之间的界面处的那些显微组织细节。他们已经尝试了根据自由能函数的最小值来预测奥氏体和马氏体之间的那些可能界面，这个自由能函数的最小值取决于所有可能的畴变体 (domain variants) 的形变梯度 (deformation gradients)，也取决于温度。如果形变或者畴使总能量最小，则称其为稳定的形变或畴。他们的研究表明，其中的马氏体—奥氏体界面能够在这样的形态下存在，即在一些非常细的孪晶作一种能量最小排序 (energy-minimizing sequence) 的形态下存在。另一个有趣的应用实例是石英中三角 Dauphine 孪晶 (triangular Dauphine twins) 的形成，这些孪晶在温度增加的方向变得越来越细小。人们可以构造一个自由能函数来解释这种现象。

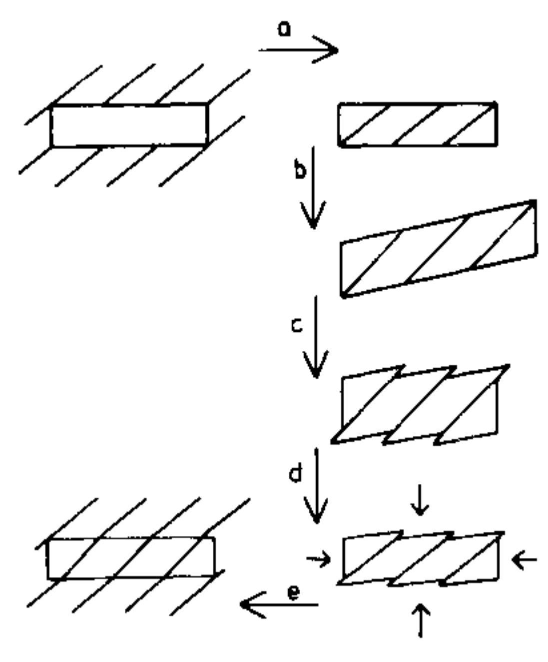


图 6-13　计算由一个正在转变的椭球诱发的弹性应变所必须的步骤 (详见正文) (Christian, 1976)

Shibata 和 Ono (1975, 1977) 采用 Eshelby 理论，他们的计算原理是基于图 6-13 中所示意描述的一种修正模形 (Christian, 1976)。这个母相的一个镶嵌部分被分离出来 (步骤 a) 并将其无应力地转变成那个生成相 (步骤 b)。对那个生成相实施一个点阵不变的形变 (步骤 c)，使该转变后的晶体沿其表面方向受力而形变为原来的形状 (步骤 d)。生成相中如此形变过的部分被引入到母相的那个空隙空间处 (步骤 e)，并移去那些力，伴随着在生成相和母相中都产生内应力。然后，把总能量作为所有可能的点阵取向的函数来计算，考虑各种实际的弹性常数和点阵不变、孪晶或滑移的模式。

因此，该系统的总自由能不仅是这些无应力、无缺陷的母相和生成相中固有能量的函数，而且还是那些畴分布排列的函数。这个转变着的系统总自由能中的非化学部分的能量可以由显微结构的适当重排，或者可逆塑性形变，或者由显微结构的适当重排和可逆塑性形变来降低。

• p. 360 •

如果结构变化能够用一个序参量 e 来表示，根据朗道-Devonshire 理论，那么该系统的自由能可表示如下：

$$G=G_0+a(T-T_1)e^2-Be^4+Ce^6 \tag{6-6}$$

式中，a、B 和 C 是常数，而 $T_1>0$。可以证明，在冷却过程中一旦温度达到 T_1，相对于 e 的任何涨落，那个高温相就变得不稳定，因此，在 T_0 和 T_1 之间是热力学上的亚稳态。

同样，当温度高于 T_2 时，其低温相就不可能存在，这里的 T_2 是一个特定的温度，超过这个温度，该低温相相对于 e 的任何涨落就变得不稳定。

在 M_s 以下进一步的转变需要有额外的过冷量（additional undercooling），部分原因是由于那些非化学能量的贡献，这些贡献随着转变过的生成相的体积分数的增加而增加。

对于伴随有体积和形状改变的无扩散相变，该相变的一个有趣特点是外应力所起的作用，例如流体静应力或单轴应力所起的作用。热力学和实验都表明外应力的施加影响转变温度。根据 Wollants 等（1979）的研究，单轴向作用应力（σ）与转变温度（T）之间的关系依赖于转变熵（transformation entropy），也依赖于在作用应力的方向上的转变应变（transformational strain）。这种关系即适用于单轴应力下的无扩散一级相变的 Clausius-Clapeyron 等式为

$$d\sigma/dT = -\Delta S/\varepsilon = -\Delta H^*/[T_0(\sigma)\varepsilon] \qquad (6\text{-}7)$$

式中，$\Delta H^* = \Delta H - F\Delta l = \Delta H - \sigma\varepsilon V_m = T_0(\sigma)\Delta S$，它本身就是载荷的函数，$\varepsilon = \Delta l/l$，$l$ 是该样品总的“摩尔长度”，（total molarlength of the sample），而 F 是施加的载荷（$\sigma = F/A$）。除了在式（6-7）等号右边的负号外，这个关系式类似于把平衡温度与流体静压力联系起来的关系式。对于大部分无扩散转变，$d\sigma$ 和 dT 之间的关系在实验上是恒定的，这意味着在实验误差范围内，热力学量 ΔS 与温度和应力无关。假如知道了这个转变应力，单轴拉伸试验对于确定那个转变熵就非常有用。

与各种无扩散相变密切相关的热力学数据如表 6-2 所示。

表 6-2　表征无扩散相变的切变常数和热力学数据（Delaey，Mukherjee 等，1982）

	M_s 温度附近的弹性切变常数 C'		转变应变	热力学量			
	C' (10^{10}Pa)	$(1/C')(dC'/dT)$ ($10^{-4}K^{-1}$)		转变热 (J/mol)	熵的变化 (J/(K·mol))	化学驱动力 (J/mol)	转变温度滞后 (K)
铁类合金 $\gamma\to\alpha'$ $\gamma\to\varepsilon$	2—3	−3—10(当 Ni >30%时为“+”)	$\approx 10^{-1}$	≈2000—3000	5.8	150—450 600—1800	200—400
Co 合金 稀土合金		—	$\approx 10^{-3}$	≈400—500	≈0.2	4—16	40—80
Ti 合金和 Zr 合金	0.1	—	$\approx 2\times 10^{-2}$	≈4000	≈1.0	≈25	—
βCu—Ag—Au 合金	0.5—1	4—20 (−)	$\approx 10^{-2}$	≈160—800	0.2—3.0	≈8—20	10—30
In 合金	0.05—0.1	≈1000 (+)	$\approx 10^{-3}$	≈0	—	≈1.5	1—10
Mn 合金		+ (强)	$\approx 10^{-3}$				
A15 化合物	0.5	≈1000—3000 (−)	$\approx 10^{-4}$				
Fe—Pt 合金				≈320 (有序化)	—	≈16 (有序化)	≈20—200
Fe—Pd 合金	≈1	≈100 (−)	$\approx 10^{-3}$—10^{-2}	≈1200 (无序化)		≈1200 (无序化)	

6.4 调位型转变

在无扩散相变中，调位型转变（shuffle transformations）构成了相变的特殊一类。在单胞层次，原子位移是晶胞间的相对位移，伴随的点阵纯应变微乎其微甚至没有。在调位型相变中弹性应变能的作用如此之小，以至于母相→生成相的转变能够连续地发生，或者完全由界面能控制。前一种情况中的转变属于二级相变而后一种情况中的转变则属于一级相变。

• p. 361 •

Cohen 等（1979）给出了能清楚地描述调位型转变的三个实例。钛酸锶中的位移型转变是一种单纯的调位型转变的范例。与转变相联系的应变能如此之小，以至于这个转变连续地进行。一些 Ti 合金和 Zr 合金中 β→ω 转变，除了那些调位型转变外，还显示出一些不大的均匀点阵畸变。这些畸变非常地小，小得足以使转变机制和形成的显微组织仅由原子挪动或调位来控制。在铁电转变（ferroelectric transformations）中，其转变通过原子挪动或调位来完成，界面能在很大程度上由一些静电相互作用能组成，因而依赖那些畴界面的取向。这些材料中的界面能具有强各向异性，并且控制着多畴结构。

• p. 362 •

能够完全用调位型位移来描述的相变经常在一些材料中被发现，在那些材料中，晶体结构所发生的变化是这样的变化，它使得这个生成相的晶体结构所属的点群是其母相晶体结构的某个子群。换句话说，在冷却到低于转变温度 T_c 的过程中，那个高温相的一些对称元素被丢失。由于这种群与子群的关系，在无任何外场存在的条件下，该生成相具有两种或更多的等价稳定取向状态。晶体结构的这种变化能够容易地用一个本身与调位型位移有关的序参量来描述。对于钛酸锶，这个序参量就是用于描述那些氧原子绕着钛原子位移的旋转角（见图 6-3）。为方便起见，对于那个高温组态，把这个序参量取为零，而对于其低温组态，这个序参量可取非零值。此类转变大部分在一些化学化合物中出现（Rao 和 Rao，1978）。在冷却过程中临界温度 T_c 一旦达到，这个序参量就连续地变化。因此，在接近于 T_c 的温度范围，此类转变的热力学以朗道方法来处理。

6.4.1 铁性转变（ferroic transformations）

通常，那种由原子挪动或调位控制的相变联系着一些物理性能的变化，例如应变、自发电极化和磁化。在该相变过程中母相的晶体对称性降低，使得这个生成相形成了两种或更多的等价组态。在没有任何外场存在的情况下，这个生成相的平均极化为零。然而，在适当选择的驱动力作用下，这些驱动力可以是机械应力（σ）、电场（$\boldsymbol{E}$）或磁场（$\boldsymbol{H}$），生成相的那些畴壁（domain walls）发生运动，伴随着晶体从一种畴取向转变为另一种畴取向。例如，由于单轴应力的作用，一种取向状态可被重现性地转变为另一种取向状态，而这个晶体于是被说成是具有“铁弹性”（ferroelastic）。具有这种性能的材料被称为铁弹性材料。类似地，我们可以定义铁电材料和铁磁材料。根据 Wadhawan（1982）的观点，“伴随着点群对称性某种变化的一些相变被称为铁性相变（ferroic phase transformations）。我们把一个晶体指认为处于铁性相，如果那个相起因于某种对称性降低的铁性相变。”

并非所有的铁弹相变都属于如图 6-1 所定义的调位型转变。实际上，除了调位型位移外，诸如钛酸钡中涉及到立方→四方转变的那些位移，点阵可能会变成被均匀畸变过的点阵。以这里所考虑的钛酸钡为例，这种点阵畸变在转变温度非连续地发生，其点阵参数突然地变化（图 6-14）。甚至于在这个转变温度以下，该点阵继续被均匀地畸变。在该点阵是四方点阵的情况下，c/a（轴长）比连续地增加。对于钛酸钡，c/a（轴长）比的改变是连续性的，直至达到另一个一级相变的转变温度。许多此类转变在一些化学化合物中会遇到。有时候，自发应变量不足以控制显微组织。在另一些情形，与转变联系着的应变能将是主要的。于是根据图 6-1，该转变属于赝马氏体型转变或马氏体型转变。在铁电材料中，界面能也必须考虑进来，它甚至可以成为控制显微结构的主要参数。因此，铁性的铁弹相变可以是调位型相变、赝马氏体型相变或马氏体型相变，只有通过分析该转变在转变过程中而不是转变之后的所有特征，才可能对铁性相变的类型作出明确的区分。

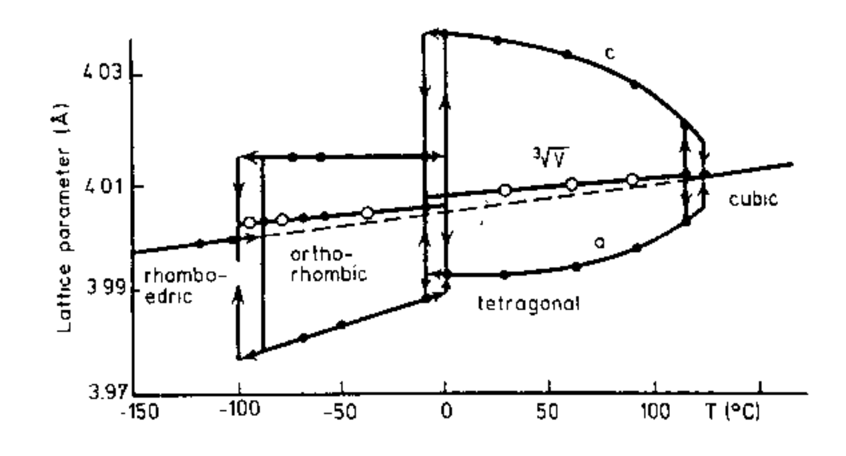


图 6-14　在 $BaTiO_3$ 中，各相的点阵参数与温度的关系

• p. 363 •

6.4.2　ω 转变

众所周知，在一些 Ti 合金、Zr 合金和 Hf 合金中，ω 转变在从高温体心立方 β 相固溶体冷却过程中以某种六角或三角系亚稳相的形式出现，或者在流体静压力或冲击波（shock waves）的作用下以某种稳定相的形式出现。ω 相不能被淬火抑制，而且形成一些直径为 10—20nm 的立方形小粒子或椭球小粒子。ω 相的点阵是通过体心立方 β 相（母相）的一对（111）面的失稳崩塌而得到，保持那两个相邻的晶面不变［图 6-3（b）］。人们可以把这种晶面失稳崩塌表示成原子的短波长位移。那些原子位移出现在一个近似地与 2/3

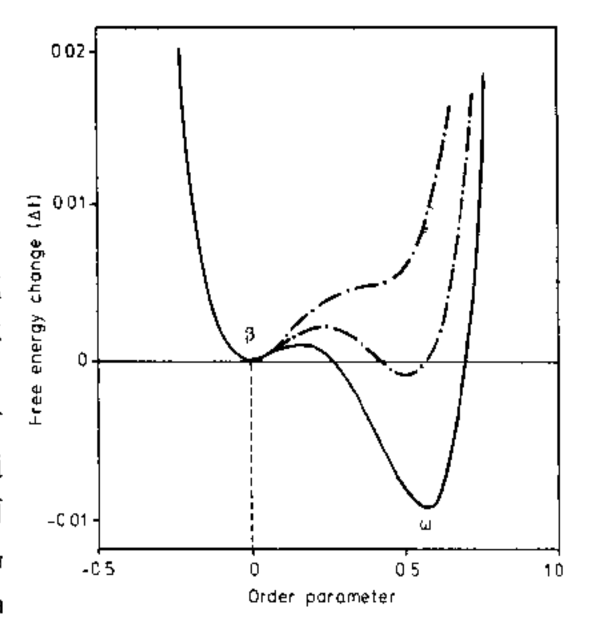


图 6-15　对于各种约化温度，b.c.c.→ω 相转变的自由能变化与序参数的函数关系（de Fontaine，1973）

〈111〉相当的距离范围。每个点阵位置于是与向前的位移、零位移或向后的位移有联系，其位移可以用正弦波来表示，这个正弦波把重复距离沿着[111]方向分成六部分。这种晶面失稳崩塌并不总是完全的，结果形成了"皱乱"的晶面（rumpled plane）。如果晶面失稳崩塌是不完全的，ω相就是三角系晶体结构；如果晶面失稳崩塌是完全的，ω相就是六角系晶体结构。图6-3(b)也表明，把位移方向反转不会导致那些{111}面的失稳。此外，可以证明，一个2/3[111]位移波等价于一个1/3[$\bar{1}$12]位移波。

如果把这个位移取为朗道式方法中的那个序参量，那么ω转变就可看作是一级相变，而且自由能作为该序参量的函数具有不对称的形状（asymmetric shape）。所以，该序参量不能是负值（图6-15）。β→ω转变也能用软模来解释。对于一个2/3〈111〉纵向模，点阵趋于机械失稳。当用非弹性中子散射实验测量声子的色散曲线时，可以显示出这种趋势。对于锆，这样的曲线被重新绘于图6-8，由此图可见在2/3[111]处有一个明显的低谷。

最近，Sikka等（1982）已经对这类ω转变进行了综述。

6.5 膨胀主导型转变

• p. 364 •

Cohen等把一个转变认为是膨胀主导型转变(dilatation dominant transformations)，其条件是无畸变线在点阵畸变型形变中不能够被观察到。铈中那个f.c.c.→f.c.c.′相的转变被当作膨胀主导型转变的典范。在100K以下，铈经受了一个约为16%的纯体积收缩，因而f.c.c.′相的椭球完全地陷落在高温f.c.c.相的椭球内。在锡中，那个低温立方→四方相的转变，虽然存在一些切变分量，也好像是由膨胀主导的转变，其体积膨胀约为27%。切变分量较小，小得不足以使原来的球与膨胀后的椭球相交。

"膨胀型无扩散相变"（dilatational diffusionless phase transformations）这个术语已经被Buerger（1951）使用，但是具有不同的含义。在他所考虑的那些体系中，以许多碱金属卤化物中那些CsCl→NaCl结构的转变为例，他把膨胀型这个术语规定为："转变可以通过一种差异膨胀（differential dilatation）来实现，在差异膨胀中，结构沿着三角轴的方向膨胀而在垂直于该三角轴的方向上收缩"。在这些体系以及其它相关的无机物体系中，虽然体积的变化可能很大（达到17%），但是按照图6-1之分类法，这种转变显然不是膨胀主导型转变，而是切变主导型转变。有关这些膨胀主导型转变的更详尽的评述请见Kriven（1982）的论文。

6.6 赝马氏体型转变

赝马氏体型转变和马氏体型转变都是切变主导型转变，而两者在无畸变线上有明显区别。这两类转变的生成相形貌非常相似（大片，存在变体和孪晶）。要区别这两类转变，仅简单地鉴定生成相的形貌是不行的，还需要知道转变过程中母相和那些生成相之间的形貌关系。首先应当说明什么是赝马氏体型转变，赝马氏体型转变不是一种马氏体型转变，马氏体型转变本身是"一种一级相变，该相变经历成核，穿过母相和那些生成相的

两相混合区，而其生成相以片状或板条状逐渐长大，具有一个转变前沿，显示趋近于不变平面界面的迹象”(Cohen 等，1979)。如果一个切变主导型转变不满足上述判据，它就不应该被称为马氏体型转变，而是把它称为赝马氏体型转变。

· p. 365 ·

对于大部分材料，赝马氏体型转变有三个方面的特征是共同的：(1) 点阵畸变小而且是切变主导型的，点阵畸变的变化是连续或接近于连续的；(2) 带状内部孪晶化显微结构，此结构在冷却至 T_c 温度以下的过程中逐渐聚集而成；(3) 力学点阵软化，其软化用那些趋于零的弹性切变常数来表示，这些弹性切变常数随着温度接近于 T_c 而趋于零。由于转变时点阵畸变小，转变的应变能与驱动能之比值亦小，这个比值已经被 Cohen 等 (1979) 用来作为把赝马氏体型转变和马氏体型转变区别开来的另一种指标。

现在以锰基磁致伸缩反铁磁合金(manganese-based magnetostrictive antiferromagnetic alloys) 为例对上述三个方面加以具体说明 (Delaey 等，1982a)。锰的四个同素异构态之一是 γ-f.c.c. 相，它只有在高温下才是稳定相。锰与诸如 Cu，Ni，Fe，Ge，Pd 和 Au 等元素合金化稳定了这个 f.c.c. 相，而且经淬火能使此相保留。然而，由于反铁磁性有序化，这些点阵变为均匀地畸变过的点阵。对于 Mn 原子，这种反铁磁性有序化始于温度 T_N，此温度是顺磁性→反铁磁性转变的 Néel 温度。转变后的生成相具有含细小孪晶的带状显微结构。这种带状显微结构的形成温度并不总是与转变温度 T_N 一致。Vintaikin 等 (1979) 根据 T_N 和 T_{TW} 的相对位置，把这些反铁磁合金分成三类，T_{TW} 是带状显微结构开始形成的温度。取决于点阵畸变的类型，合金被分成三类，每一类在这两个温度的相对位置上有明显区别。Mn 基合金相图概貌性地示意于图 6-16 (a)，给出了各种晶体结构和显微组织被观察到的温度成分范围。这三类 Mn 基合金中所伴随的点阵参数的变化与温度的函数关系由图 6-16 (b) 给出。

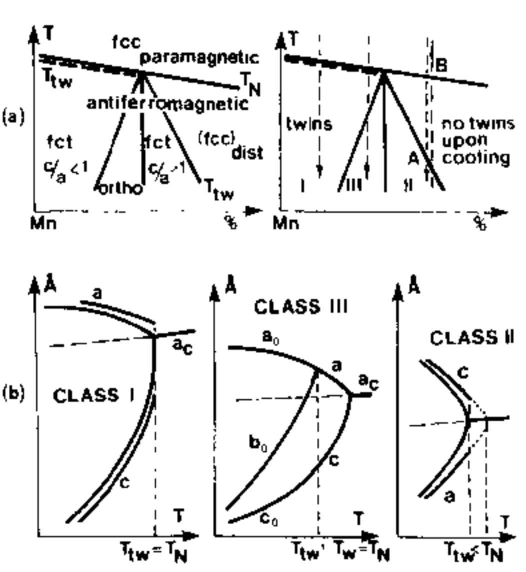


图 6-16 对于三类 Mn 基合金，相图 (a) 和点阵参数变化 (b) 的示意图 (Delaey 等，1982)

· p. 366 ·

点阵参数的那些变化 (图 6-16) 表明除了在 I 类和 II 类的一些合金中转变是弱一级外，转变几乎是二级的。如果在一个相变中，与之对应的热力学性能不连续跳跃的高度非常小，那么这个相变被称为“弱一级的”。那些孪晶化带状显微结构的形成赝瞬时性地扩展到样品的整个体积范围，而且可通过偏振光来观察，这是由于该生成相为非立方结构。在其它一些赝马氏体生成相如 $V_{54-x}Ru_{46}Os_x$ 中也观察到类似的一些显微结构 (Oota 和 Müller，1987)。相对于抛光后的表面如果取向合适，显微结构就显示表面浮突现象 (surface relief effect)，此现象在 T_{TW} 以下随着温度降低而增强。这种表面浮突表明，该转变伴随有与每个畴有关的形状变化。随着温度降低，调节应力因点阵参数连续性地改变

而产生。这些畴的合适排列使所有贮存的弹性能降低，因此，可预期即使低于转变温度，显微结构也会发生进一步改变。

在 T_N 温度以下，Ⅱ类合金并不立即显示这种孪晶化带状显微结构。在 T_N 和 T_{TW} 之间的温度范围，人们观察到一些 X 射线衍射峰宽化，这可归因于伴随着小过冷度那些 a 轴和 c 轴的混乱分布。温度在 T_{TW} 时，该带状结构变为可见的（图 6-16 中的点 A），此时人们通过 X 射线衍射能清楚地探测到四方结构。如果现在将该样品加热，这种带状显微结构并不在 A 点消失，而只能在与 Néel 温度重合的 B 点消失。这表明在冷却过程中，温度一旦达到 T_N，首先形成一些非常小的亚微观四方区。Hocke 和 Warlimont（1977）已经指出，当畸变 $|c/a-1|>0.005$ 时，可获得一个临界值，此时弹性应变通过那些小畸变区合并成大的带状孪晶区而被弛豫。所以，在 T_{TW} 点，不存在相变，而是存在显微结构的某种应力弛豫，其结果是形成了孪晶化的显微结构。点阵畸变型相变本身在 T_N 点出现，并且立即（Ⅰ类合金）或在一定的过冷后（Ⅱ类合金）伴随着畴重排和宏观孪晶化。

对于其它的赝马氏体型转变，以 Fe—Pd 合金为例，可以得出类似的结论；在冷却过程中，那些富 Pd 的 f.c.c. 相首先转变为 f.c.t. 相，而在更低的温度下转变为 b.c.t. 相。这个 f.c.c.→f.c.t 相的转变虽然有时被认为是马氏体型转变，但该转变呈现出赝马氏体型转变的全部特征。

由于每个单畴的形成与形状变化有关，因而伴随着调节应力，外应力作用于那些转变后的生成相将导致宏观的形状变化。由于那些畴界（对于 Mn 基合金，它们与反铁磁畴界一致）是可动的，带状结构将逐渐消失，而且生成相变成一个使形状变化最大的单畴。这样获得的形状变化在加热样品过程中逐渐地被复原，在 T_N 点可被完全地复原，这与Ⅱ类 Mn 基合金在 T_{TW} 点完全恢复形状变化的情况不同，而是在图 6-16 中的 B 点完全得到恢复。因此，此类赝马氏体合金也具有形状记忆效应。

有些在相变过程中用调位型位移来表征的材料在转变进行时可能产生弹性应变。以铁电材料为例，除了弹性应变能外，电偶极子相互作用能（dipole interaction energy）也对多畴显微结构的形成有贡献。如果弹性应变能的贡献仅仅是稍微占优势，该转变就属于赝马氏体型转变；但是，如果弹性应变能的贡献占绝对优势，该转变则属于马氏体型转变。

• p. 367 •

有时要把马氏体和赝马氏体区别开来是比较困难的，在 In 基合金中的情况就是这样。特别是如果赝马氏体样品以下述方式被冷却，也就是使得温度梯度横穿这个样品，于是母相和生成相共存，而且该转变明显地穿越一个两相区，这个两相区被一个边缘模糊的或者平面状的界面隔开。当然这样的观察并不有利于区分赝马氏体和真正的马氏体。

6.7 切变型转变

本节我们将讨论一类特殊的相变，即所谓切变型转变或多型体的转变（polytypic transitions），这类转变严格地属于马氏体型转变。根据 Verma 和 Krishna（1966）的研究，"一般说来，可以把同质多型现象（polytypism）定义为物质结晶成若干个不同变型（modifications）的能力，在所有那些变型中，其单胞有两维是相同的而第三维是一个公约单位的

可变整数倍。不同的同质多型体可被视为由一些原子层沿着那个可变的第二维以一些相同的间隔相互平行的堆积而成。对于所有的变型，与这些原子层平行的那两个单胞维度都是相同的。第三个维度的尺寸依赖于这些原子层的堆垛序列，但它总是原子层间隔的某个整数倍。堆积这些原子层的不同方式可以形成一些结构，这些结构不仅具有不同的形貌，而且具有不同的点阵类型和空间群。”一些随机无序排列的原子层（层错）几乎总是存在。多型体转变就是在这些不同的多型间的转变，不全位错（partial dislocations）沿着基平面的运动构成了转变机制，据此，有切变型转变这个术语。在很多无机化合物和金属及合金中，人们发现有这些多型体的转变。

多型体相由一些基本单元以某种立方、六角或菱形序列的堆垛来构造。堆垛序列用三个主要的原子层（密排面）位置 X、Y 和 Z 来描述，立方堆垛序列（C）用序列 XYZXYZ…来表示，六角堆垛序列（H）例如可用序列 XYXY…或序列 XYXZXYXZ…来表示，而菱形堆垛序列（R）例如可用序列 XYZYZXZXYXYZYZXZXY…来表示。还有很多其它的堆垛序列变体，有人已经报道了含有多达 126 或 144 个原子层密排面的单胞。每个基本单元本身可以含一个单原子层，如在钴以及钴合金中就是这样，也可以象在碳化硅中那样含有两个单原子层。

两个不同的变型体之间的一些转变不是通过简单切变、与调位型位移合作的切变来实现，就是通过一些不全位错沿着基平面的运动来实现。例如，在 2H 和 3C 堆垛之间的转变很容易通过一个切变来进行，从而基本单元两个两个地被保持在一起（图 6-17）。这种切变导致大的切变型形状变化。必须记住，就像在金属中 f. c. c. → h. c. p. 变化中所观察到的那样，层与层间的间距并不需要是常数；这种转变可能涉及一些微弱的变化，因此是 IPS（不变平面应变）切变型转变而不是简单的切变型转变。

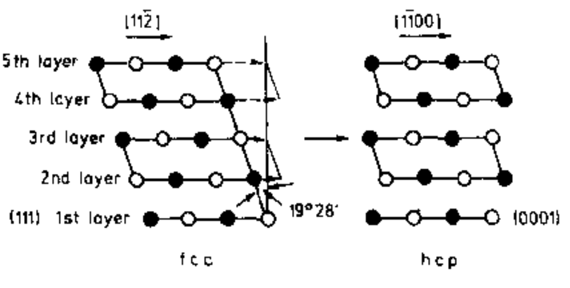


图 6-17 f. c. c. →h. c. p. 转变的机制 (Nishiyama, 1978)

• p. 368 •

同样的那些转变可以通过密集分布的、重复排列的不全位错的产生和运动来实现。一个正不全位错的推移使晶体中的原子层沿 X→Y→Z→X 的方向轮换，而一个负不全位错的推移使晶体中的原子层沿 X→Z→Y→X 的方向轮换。Liao 和 Allen (1982) 提出了在垂直于原子层的方向上那些单元原子层上的不全位错如下的分布（没有不全位错的原子层用点来表示）：

• — ∸ •　　　(2H→4H)

• — — — • •　　　(6H→3C)

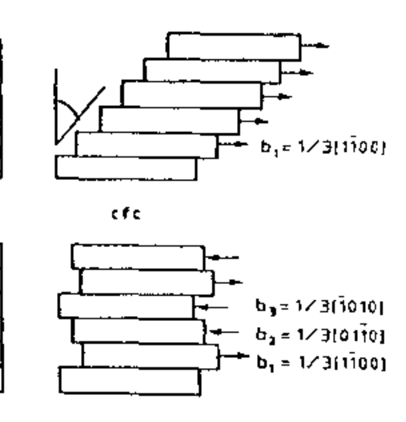


图 6-18 h. c. p. →f. c. c. 结构转变的两种不同的机制 (Bidaux, 1988)

从一种变型到另一种变型的多型体切变型转变伴随有若干不全位错群沿着两相之间的界面协调传播。所以，这个界面的侧向位移，也就是由那些不全位错的运动产生的新

相增厚，是因为其不全位错的形成和不全位错的向外运动。在由立方→六角 2H 序列转变的过程中，上面已经默认那些原子层的滑移总是发生在同一个方向。但是，把一个 X 堆垛单元转变为一个 Z 堆垛单元存在三个不同的方向。如果滑移在这三个方向交替地出现，则根据图 6-18（Bidaux，1988）所示的机制，就不会引起形状改变。

6.8 马氏体型转变

确认一个马氏体型转变必要和充分的特征如下：(a) 点阵畸变型位移，包含切变主导型形状变化；(b) 转变不需要扩散；(c) 在控制转变时的动力学和形貌过程中，有很大的切变型弹性应变能（Cohen，1982）。因此，这个定义不是基于转变生成相自身的本性（生成相的结构、特定形貌或特性），而是基于转变是如何形成的。

有关转变的晶体学和热力学方面，人们已经在文献中作了广泛的讨论，在以上几节也对此作了介绍，这里只给予简短的回顾。

6.8.1 马氏体型转变的晶体学

实验可观察到的有关马氏体型转变的参量是：形状改变、惯习面、晶体学取向关系以及特征显微结构。

6.8.1.1 形状改变和惯习面

当母相的一个样品被冷却到低于 M_s 时，在预先抛光的母相晶体的表面上逐渐形成一种浮突。假如没有扩散控制的转变来干扰，这种表面浮突在加热升温到 A_s 以上时消失。

• p. 369 •

这种马氏体相通常为片状，母相和马氏体相之间的交界面被称为“惯习面”。图 6-19 是镶嵌在其基体中的这样一种马氏体片的示意图。在马氏体的形成期间，一些直线（例如，预抛光表面上的划痕）被转变成另外一些直线，一些平面被转变成另外一些平面。在折转点观察不到非连续现象。于是，这种畸变可描述为矢量的“线性均匀转变”，也可以用一个矩阵公式来表示。宏观的形状改变可以分解成一个垂直于惯习面的分量和一个平行于这个界面上某个切变方向的切变分量。后者被称为“宏观切变”，定量表示形状改变，而前者描述与该转变有联系的体积变化。对表面浮突作仔细的分析表明，这个惯习面自身没有旋转，而且这个界面上的任何矢量也保持旋转不变，不因形状改变而畸变。因此，这个惯习面基本上是“不畸变的”，与马氏体的形成相联系的宏观形状变化也是一种“不变平面应变”的形变，缩写为 IPS。如同在大多数马氏体转变中所观察到的那样，最一般的不变平面应变形变可以通过拉伸和简单切变的组合来实现。

除了少数一些例外的情况外，惯习面和宏观切变的方向都不是母相或生成相的一些简单低指数晶面或晶向。它们通常用图 6-19 所示的极射赤面投影表示。

6.8.1.2 晶体学取向关系

• p. 370 •

另一个重要的可观察参量是晶体学上严格定义的“取向关系”，在母相和那些马氏体

相的点阵之间存在这种取向关系。取向关系或者用这两个相中一定的晶体学方向之间的夹角来描述，或者通过规定某些晶面和某些晶向之间的平行度来描述。然而，这种平行度并不需要是严格的，一些实验结果经常有点轻微的偏差。尽管如此，这样的晶体学平行性被观察到的事实提供了重要信息，这是关于解释晶体结构改变的可能机制的重要信息。在早期的有关马氏体的文献中，钢中观察到的那些取向关系很受重视。取决于合金成分，钢中的 f.c.c. 奥氏体不是转变成 b.c.c. 或 b.c.t. 马氏体，就是 h.c.p. 马氏体，h.c.p. 马氏体自身又可以进一步地转变成 b.c.c. 马氏体。就 f.c.c. 奥氏体转变成 b.c.c. 或 b.c.t. 马氏体而言，它们的取向关系如下：

Kurdjumov-Sacbes（K-S）关系：

$(111)_p // (011)_{\alpha'}$ 和 $[0\bar{1}1]_p // [1\bar{1}1]_{\alpha'}$

Nishiyama-Wassermann（N-W）关系：

$(111)_p // (101)_{\alpha'}$ 和 $[1\bar{2}1]_p // [10\bar{1}]_{\alpha'}$

Greninger-Troiano（G-T）关系（这里晶面间和晶向间不再严格地平行）：

$(111)_F \approx (011)_{\alpha'}$ 和 $[\bar{1}01] \approx [\bar{1}\ \bar{1}\ 1]_{\alpha'}$

至于 f.c.c.→h.c.p. 奥氏体的转变和 h.c.p.→b.c.c. 马氏体的转变，下面的关系成立：

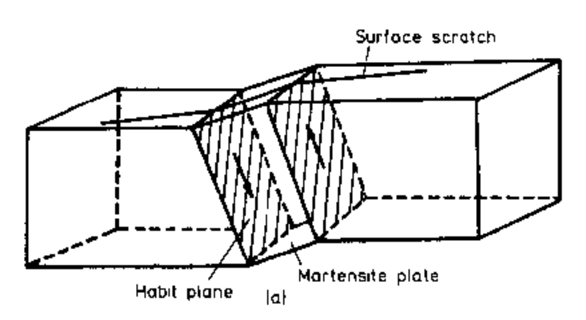
$(111)_p // (0001)_\varepsilon // (101)_{\alpha'}$

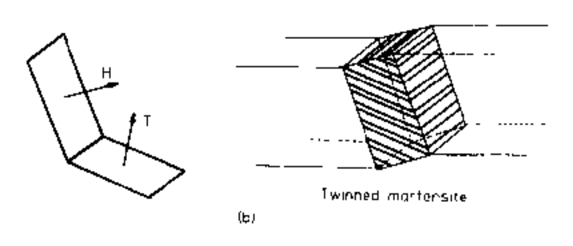
和

$[1\bar{1}0]_p // [1\bar{2}10]_\varepsilon // [11\bar{1}]_{\alpha'}$

以 N-W 关系为例，四个晶体学等价的 {111} 奥氏体晶面 (111)、$(\bar{1}11)$、$(1\bar{1}1)$ 和 $(11\bar{1})$ 中的任何一个都能是平行性的晶面。在每个这样的晶面中，三个 $\langle 1\bar{2}1\rangle$ 晶向正好是柏格斯矢量（Burgers vectors）的方向，这三个晶向中的任何一个都可以选取为平行性的晶向。因此，这就导致一个奥氏体晶体中的 α′晶体有 12 个各不相同的取向。这些取向各不相同的奥氏体晶体被称为“变体”。容易证明，K-S 关系导致 24 种变体。

取向关系和惯习面的位向从一个合金体系到另一个合金体系要发生改变，甚至于在一个给定的合金体系还随合金成分而改变。对于大量的合金体系，可观察的晶体学参量汇集于表 6-3 中，有关各种马氏体的这些和其它晶体学特征的全面汇编由 Nishiyama（1978）给出。





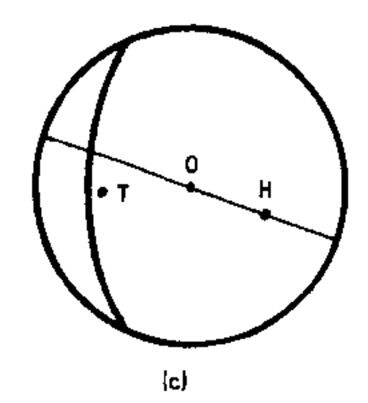


图 6-19 马氏体片示意图。(a) 镶嵌在基体相一个单晶中的单个马氏体片；(b) 内部孪晶化结构，惯习面和孪晶面的位置；(c) 极射赤面投影表示

表 6-3　一些金属和合金中马氏体转变的晶体学可观测量（引自 G. Guenin 等，1979*）

合金体系	结构变化	组分 wt. %	取向关系	惯习面
Fe—C	f.c.c. ↓ b.c.tetr.	0—0.4%C	$(111)_P//(101)_M$ $[1\bar{1}0]_P//[11\bar{1}]_M$ K S 关系	$(111)_P$
		0.55%—1.4%C 1.4%—1.8%C	K-S 关系 同上	$(225)_P$
Fe—Ni	f.c.c. ↓ b.c.c.	27%—34% Ni	$(111)_P//[101]_M$ $[1\bar{2}1]_P//[10\bar{1}]_M$ N 关系	$\approx(259)_P$
Fe—C—Ni	f.c.c. ↓ b.c.tetr.	0.8%C—22%Ni	$(111)_P\approx1°$ of $(101)_M$ $[1\bar{2}1]_P\approx2°$ of $[10\bar{1}]_M$ G.T. 关系	$(3,10,15)_P$
Fe—Mn	f.c.c. ↓ h.c.p. (ε 相)	13%—25% Mn	$(111)_P//(0001)_\varepsilon$ $[1\bar{1}0]_P//[1\bar{2}10]_\varepsilon$	$(111)_P$
Fe—Cr—Ni 奥氏体耐腐蚀铁	f.c.c. ↓ h.c.p. (ε), b.c.c. (α′)	18% Cr, 8% Ni	$(111)_P//(0001)_\varepsilon//(101)_{\alpha'}$ $[1\bar{1}0]_P//[1\bar{2}10]_\varepsilon//[11\bar{1}]_{\alpha'}$	$\varepsilon(111)_P$ $\alpha'(211)_P$
Cu—Zn β Cu—Sn	b.c.c. →9R 同上	40% Zn 25.6% Sn	$(011)_P//?\ (\bar{1}\bar{1}4)_M$ $[1\bar{1}1]_P//?\ [\bar{1}10]_M$	$\approx(2,11,12)_P$ $\approx(133)_P$
Cu—Al	b.c.c. ↓ h.c.p. 无畸变	11%—13.1% Al 12.9%—14.7% Al	$(10\bar{1})_P$ at 4° of $(0001)_M$ $[111]_P//[10\bar{1}0]_M$ $[10\bar{1}]_P//(00\bar{1}1)_M$ $[111]_P//[10\bar{1}0]_M$	2° of $(133)_P$ 3° of $(122)_P$
纯 Co	f.c.c. ↓ h.c.p.		$(111)_P//(0001)_M$ $\langle110\rangle_P//\langle11\bar{2}0\rangle_M$	$(111)_P$
纯 Zr	b.c.c. ↓		$(101)_P//(0001)_M$ $[111]_P//[11\bar{2}0]_M$	$(596)_P$ $(8,12,9)_P$
纯 Ti	h.c.p.			$(334)_P$ $(441)_P$
纯 Li			柏格斯关系	

* Gobin, P. F., Guénin, G., Morin, M., Robin, M. (1979), in Transformations de Phases à l'État Solide-Transformations Martensitiques. Lyon: Dep. Genie Phys. Mat., INSA。

6.8.1.3　形貌、显微结构和亚结构

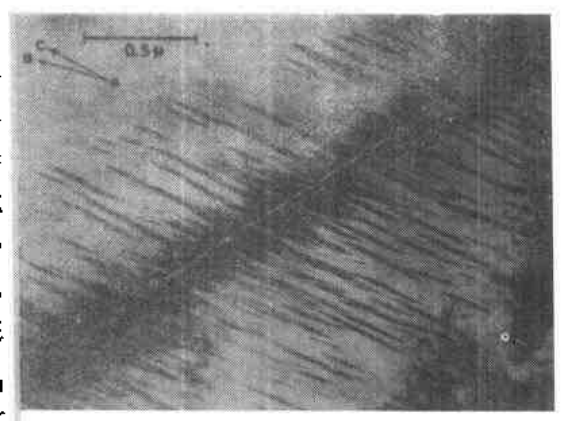
因为马氏体型转变是一级相变，在 M_s 和 M_f 之间的温度范围进行冷却的过程中和在 A_s 和 A_f 之间的温度范围进行加热的过程中，母相和马氏体相这两相共存。于是，马氏体实际上在一些孤立的区域出现，马氏体的形貌是该转变的特征。这种形貌容易用光学显微镜（LOM）来观察，这些孤立区域的共同排列构成了光学显微镜可分辨层次上的显微结构。电子显微分析表明，在亚微观层次，马氏体还在典型的亚结构（substructure）上有明显不同。下面简短地讨论马氏体的形貌、显微结构和亚结构。

• p. 371 •

这些马氏体区通常是片状的，即横向尺寸比其它两个方向的尺寸要小得多。如果这些马氏体区在具有较大尺寸的那两个方向上几何大小接近于相同，则称其为“片”，如果那两个尺寸相差较大，则称其为“条”。在低碳钢（碳含量低于0.4%）中，典型的条状马氏体的大小为0.3μm×4μm×200μm。然而，形成于母相中的马氏体并不总是以几何上形状确定的片出现。自由表面附近或者在单晶中由于单界面转变所形成的一些马氏体片可以呈现出理想的片状形态。在这样的一种单界面转变中，惯习面从那个晶体的一端面扩展到另一端面（见图6-20）。由于形状改变和所产生的高弹性应力，厚马氏体片不可能终止于母相晶体内部。如同经常被观察到的那样，凸透镜形状的马氏体或不同取向的马氏体结成团将使这些弹性应力降低。

• p. 372 •

就凸透镜状马氏体来说，惯习面就不再是平面而是曲面，于是把透镜状马氏体片的法向平均取为这个惯习面的取向。这种取向有时在一些马氏体中可视为“中肋”(midrib)（图6-20）。可以认为，马氏体在某种程度上会长成片状，而形成透镜状马氏体片则是由于所产生的那些高弹性应力。在早期已经形成的那些马氏体片附近，弹性应力高可以触发其它一些马氏体片的形成，导致马氏体的“自催化生长”(autocatalytic growth)。



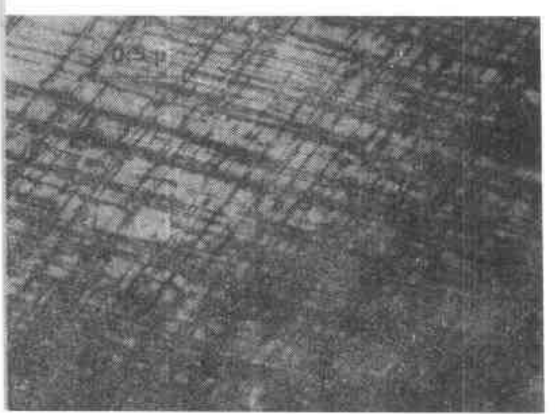
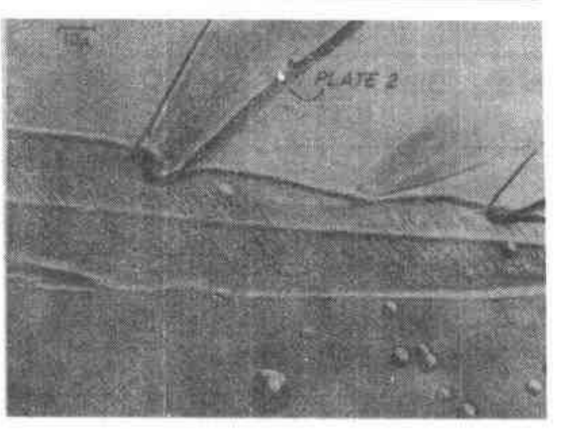



图6-20　钢中显示孪晶化中肋的马氏体的透射电镜像[引自C. M. Wayman，1989，Illinois大学，Urbana (IL)]

多重变体马氏体的排列是最常见的显微结构。变体经常排列成一些可识别的组态图形，有时若干变体呈规则排列给出马氏体集群的印象。马氏体集群是典型的“块状”显微结构，由一束平行的马氏体“条”构成，被多少有点波纹状的界面分隔。束中的每个马氏体条与母相晶体维持相同的变体或取向关系。母相的单个晶粒可以转变成一个或多个这样的束。在相同的一些合金中观察到“片状”马氏体排列，其排列不同于条状组态，这是因为相邻的马氏体片通常不是相互平行的。

对于形貌有变化的情况，以Fe—Ni—C合金为例，已经有人构造了图表。Maki和Tamura (1987) 指出，这些合金中的α′马氏体的形貌与转变温度有关，也与碳含量有关

(图 6-21)。

· p. 373 ·

截然不同的马氏体片排列也能在与β-Hume-Rothery合金有关系的合金中发现。Schroeder和Wayman(1977)已经把这些排列分类成矛、叉、楔和菱形。每类排列都在构成该排列的变体之间有确定的晶体学关系。一些马氏体片以如此一些排列来集结成团将导致那些弹性应力大幅度降低。通过对一个单个集团中的那些马氏体片的晶体学分析,人们可以发现有关的宏观形状变化相互抵消(Tas等,1973)。这样的集团形成于是被称为"自适应"(self-accommodation)。

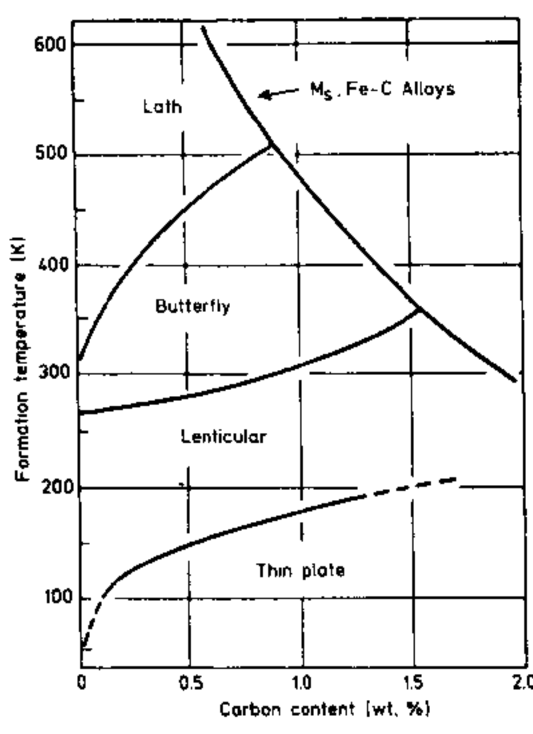


图 6-21 Fe—Ni—C合金中,α′马氏体的形貌和M_s转变温度与碳含量间的关系(Maki和Tamura,1987)

在这些β-Hume-Rothery合金中,形成了三类马氏体,即3R型、9R型和2H型。对显微结构仔细分析表明,那些马氏体变体形成六种不同的集团,每种集团由四个变体构成。这四个变体的惯习面围绕着相同的$\{110\}_\beta$极点,而每个变体的基面的位置接近于其它四个$\{110\}_\beta$极点之一。至一级近似,这样一个集团的宏观总形变被完全地补偿。如果把那个六集团作为一个整体来计算总的转变应变,就会得到更低的三维应变值。由于在所有的β-Hume-Rothery合金中,马氏体转变涉及非常小的体积变化,所以,应变调节几乎是彻底的。

与一个马氏体片相联系的形状改变在母相和该马氏体相中都产生一些应力。如果这些应力超过塑性形变所需的屈服应力,那么在一相或两个相中不仅要有弹性形变还要有塑性形变才能实现其应变调节。

母相晶体不断地出现分割,伴随着在分割过的区域相继地形成一些较细的马氏体片,这说明了该转变的分形特性(图 6-9)。但是,应当指出,并不是所有的马氏体的显微结构都显示分形特点(Hornbogen,1988)。

到目前为止,仅对可观察到的马氏体显微结构的较宏观的特征进行了讨论。透射电镜观察表明马氏体的亚结构也是特有的,亚结构与合金体系和合金成分有关,包括间距一定的堆垛层错(例如,Cu基β′型马氏体)、厚度比恒定的孪晶(例如,Fe-30%Ni)、位错(例如,Fe-20%Ni-5%Mn)、同一个马氏体片中的堆垛层错和孪晶(例如,Cu—Ga)或者在位错环绕着的中脊区域中的孪晶等等。

· p. 374 ·

6.8.1.4 晶体学唯象理论

那些马氏体形成的唯象理论预言其晶体学特征,如形状改变、惯习面位向、母相和生成相之间的取向关系、点阵不变形变的幅度等。根据母相和生成相这两相的结构和点

阵参数的独特资料，以及在宏观尺度上母相和马氏体之间的界面无畸变这个基本假设，人们获得这种预言。

K-S 取向关系和 N-W 取向关系的实验观察使我们当初相信马氏体是通过在这些取向关系所规定的那些晶面和晶向上的切变来形成。然而，人们发现基于 K-S 关系和 N-W 关系提出的那些切变机制与这些实验观察不一致。Greninger 和 Troiano(1949)对 Fe-22% Ni-0.8%C 马氏体所作的观察是数学上发展马氏体晶体学理论的关键。他们发现，马氏体片具有表面浮突，这种表面浮突可以用沿着惯习面的均匀切变来描述，但是，这种均匀切变不可能使母相的 f.c.c. 点阵转变为马氏体相的 b.c.t. 点阵。如果 f.c.c. 点阵已经经历了同样地均匀的形变，该马氏体的结构就应该是三角系点阵。因此，他们提出这个马氏体转变涉及两类切变，一类是“初次”简单切变，其作用是产生宏观的形状改变，一类是为了获得结构变化所需要附加的“二次”切变，但是二次切变不会使形状产生可观察到的宏观变化。两年后，Bowles (1951) 指出，这种形状变形可以是任一不变平面应变。这为 Wechsler 等 (1953)、Bowles 和 Mackenzie (1954) 各自独立地形成一般性的晶体学理论开辟了道路。后来，Bullough 和 Bilby (1956)、Bilby 和 Frank (1960) 等发展了一些几乎等价的理论。读者可查阅下列有关这些理论的更完善的综述：Wayman(1964)、Christian (1965)、Nishiyama (1978) 和 Ahlers (1982) 等。

这些晶体学理论的基本假设是生成相和母相间的界面是无畸变的，这意味着位于此界面上马氏体一侧的任一矢量都将是转变前母相中的一个具有同样大小和同样方向的矢量。如同第 6.3.1 节所指明的那样，一个不变平面转变的宏观形状改变可以用纯点阵形变 (***B***)、刚性点阵旋转 (***R***) 和非均匀点阵不变形变 (***P***) 的某种组合来表示。纯点阵形变不是增加就是减小一些矢量的长度。根据 Wayman (1964) 的观点，“马氏体转变的晶体学理论的实质就是要找寻一个简单切变（此切变具有单值的切变量，在一定的晶面上，沿着一定的方向），以致于对其长度由于点阵形变而增加的那些矢量，其长度会由于这个简单切变而对应地被减小，反之亦然。如此一些矢量即对这些操作保持其长度不变的那些矢量确定了潜在的惯习面。从物理上来说，由初始球通过点阵形变而得到的椭球被这个简单切变而畸变成另一椭球，新椭球变得与初始球相切，有关的一些切点沿着某个直径。”这在图 6-22 中被清楚地描绘，由于点阵形变的主轴之一被取为切变平面的法线，因此这个问题变成二维的问题。

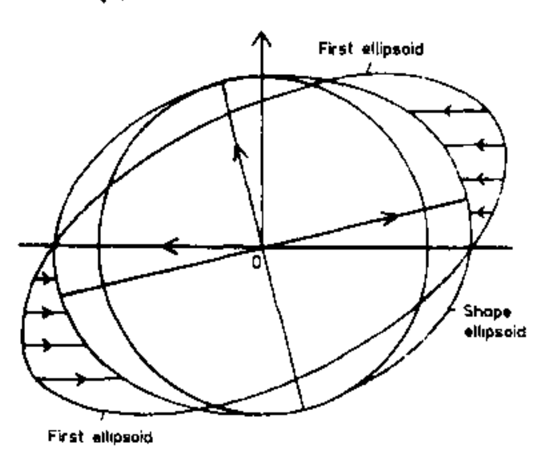


图 6-22　一个非畸变平面由切变面产生，形状椭球沿着其中一个主轴方向与单位球接触 (Christian, 1965)

• p. 375 •

关于晶体学理论应该作一些补充说明。计算所需输入的数据为：(i) 母相和马氏体相的点阵参数，(ii) 点阵对应关系，(iii) 点阵不变切变。于是，计算的输出结果是：获得不变平面条件所需要的非均匀切变量，宏观的形状变化，以及取向关系等。由于点阵对

称性，一些不同取向 Bain 关系和非均匀切变系统导致若干晶体学上等价的解。由于那些观察到的取向关系，Bain 关系对于大多数情况是固定的。然而，有时选取一些较大的单胞，特别是对于那些马氏体，其晶体结构具有比母相大的单胞。在这些计算中唯一可变量是非均匀切变系统的选择。人们发现惯习面的取向非常敏感于所做的选择。对于 f.c.c.→b.c.c. 转变或 f.c.c.→b.c.t. 转变，孪晶切变 $(112)_M[11\bar{1}]_M$ 给出一个 $(3\ 15\ 10)_P$ 惯习面，而一个 $(011)_M[\bar{1}\bar{1}1]_M$ 切变形成一个 $(111)_P$ 惯习面。

如上所述的唯象理论建立在一种作用着的切变系统。然而，对于一些合金体系这是不合适的。例如，单个 $(112)_M$ 孪晶系统不能够解释一些钢中的 $\{225\}_P$ 惯习面，而且甚至于两个非均匀切变系统还是不能给出与实验观察相一致的结果。类似的情况也在其它一些合金体系中观察到。要判别性地检验晶体学理论的正确性，必须对所有的晶体学参数进行测定，并与理论预言值作比较，对于一套完整的参数应该获得一致。对于孪晶马氏体，这包括仔细地确定与母相点阵有关的孪晶面 K_1 的法线。以 Cu－Al－Ni 为例，理论预言值与实验值有高达 12.5°的偏差。在点阵不变切变是孪生作用而不是层错或滑移的情况下，人们已经假设了第Ⅰ类孪生作用，其孪晶面起源于母相中的某个镜面。Otsuka (1986) 对于若干体系仔细地分析了第Ⅱ类孪生作用成为另一种非均匀切变的可能性。在第Ⅱ类孪生作用中，切变方向起源于母相的某个二次对称轴的方向。Otsuka 绘表总结了所有在马氏体中被观察到的孪生作用模式，并发现其中大多数是第Ⅰ类孪生作用或复合作用，而第Ⅱ类孪生作用仅在最近才被人们观察到。

· p. 376 ·

如同第 6.3.6 节所提到的那样，在计算中把应变能项即体应变能和界面能都包括进来，可以获得较理想的结果。

6.8.1.5 惯习面的结构

在许多合金中，特别是那些形成所谓热弹性马氏体的合金，即使在很低的温度，马氏体相和母相间的界面也是可动的。这种观察结果表明，在没有明显的热激活的条件下界面迁移必定可以进行 于是，界面是“易滑步的”（“glissile”）。在寻找适合于解释界面结构和界面动性的模型时，首先是考虑界面的理想形貌和实际形貌。如果要验证已经被提出来的各种各样的模型，就需要对界面结构作仔细的实验分析。由于那些界面模型在原子尺寸范围内处理界面，界面的亚结构应该用常规电子显微镜和高分辨透射电子显微镜加以研究。同样的研究适用于某些马氏体-马氏体界面，在一些合金中这些界面也是可动的。最近，有人已经观察到马氏体/奥氏体、马氏体/马氏体界面的原子像。因此，界面亚结构的观察和原子排列模型这两个方面在文献中被联合起来处理，人们对此并不感到惊奇。有关马氏体的界面结构和生长机制的参考读物，我们推荐 Christian(1982)、Christian 和 Knowles (1982) 以及 Olson 和 Cohen (1986) 的评述性论文。这些论文的内容总结在下文给出。

首先介绍所涉及到的马氏体界面的种类：滑步的马氏体界面和非滑步的马氏体界面 (glissile and non-glissile martensitic interfaces)，非滑步的马氏体界面又可细分为共格界面和半共格界面(Coherent and non Coherent interfaces)。如果马氏体相和母相两者的点阵具有一个匹配面平行于其界面，这两种结构就被说成是“完全共格的”。在呈现一个完全共

格的界面时，该晶体经历着一个使这个界面上的所有矢量保持不变的形变。通常，这两相并没有原子配合的面，因此，完全共格的马氏体界面是特殊的界面。例如，一个完全共格的马氏体界面是位于 f.c.c. 结构和 h.c.p. 结构之间的界面，两者所具有的点阵参数应满足条件，$a(\text{f.c.c.}) = \sqrt{2} \cdot a(\text{h.c.p.})$，而且两者的基面上的原子排列是全同的，两者的基面构成这两种结构间的界面。这样的一些转变已经在 Co 及其合金和一些 Fe 基合金中发现。半共格界面的情况变得比较复杂。那些模型预言存在一些位错以修正沿这个界面的错配。如果这个（半）共格界面移动，有人提出，并不是所有的矢量保持不变，若干位错的运动导致在生成相中发生切变。图 6-23 显示了与这些界面位错有联系的那种滑移(slip)。

• p. 377 •

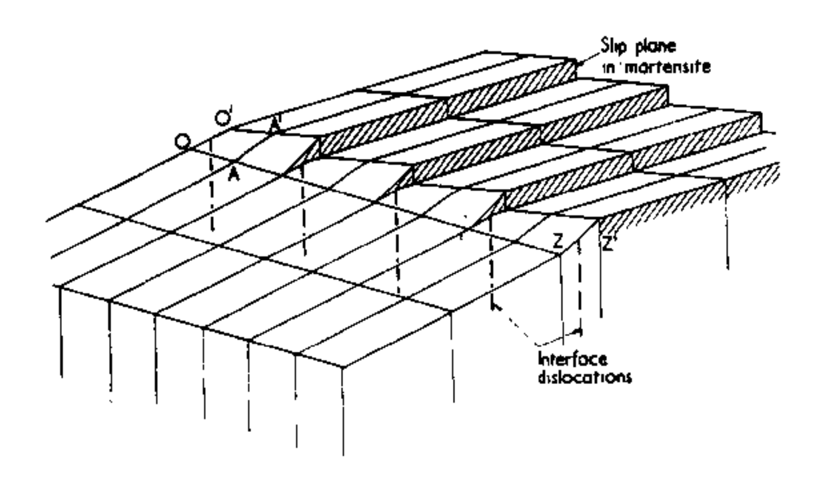


图 6-23　半共格马氏体界面的三维示意图；矢量 OA 畸变成矢量 OA'，但是，大矢量 OZ=OZ'保持不变（Christian，1982）

据报道，内部孪晶化马氏体显示一种锯齿状的母相-马氏体相的界面，例如，在 Ti－Mn 和 Cu－Al－Ni 合金中用传统的电子显微镜就观察到这种锯齿状界面。在马氏体和 β' 型以及 γ' 型 Cu－Al－Ni 马氏体之间的界面上观察到一些细平行条纹。这些条纹已经用界面位错来解释，这些界面位错来源于 β' 型马氏体的基面上的无规错位和 γ' 型马氏体的那些孪生面上的无规错位。高分辨电镜观察表明，在原子级尺寸范围，母相和马氏体相之间的界面、变体间的界面以及一个马氏体片中的内部孪晶间的界面都存在不连续（"台阶"），这些不连续的本性仍没有得到完全解释。这些台阶可以被考虑为起因于理想惯习面的微小偏差，于是应该与沿着锥形孪晶的界面所观察到的那些台阶相差不大。

因此，准确理解与马氏体转变有关的界面的结构（母相-马氏体相之间、变体间以及孪晶/孪晶间的界面）对于确定转变机制和界面的动性是必不可少的。

6.8.2　马氏体转变热力学和动力学

6.8.2.1　临界驱动力和转变温度

马氏体转变的热力学定量分析要求掌握热力学平衡温度 T_0 和吉布斯自由能在转变温度 M_s 时变化的确切资料。两者都可以由测量到的数据进行计算或推导、或计算和推导出来，如下面举的两个例子所示：Fe—X（X=Ni，Ru，……）和 Cu—Zn—Al 合金中的

马氏体转变。在前一个例子中，母相和马氏体相都以相同的结构作为平衡相，因此可以采用那些平衡相的数据。在后一个例子中，母相和马氏体相的结构都与平衡相的结构不同，这就需要更精致的计算。

对于 Fe—X 合金，母相奥氏体相（γ）和马氏体相（α）的每摩尔吉布斯自由能分别为 G^γ 和 G^α。于是，对于马氏体转变 $\gamma\rightarrow\alpha$，在任何温度 T，每摩尔吉布斯自由能的变化，$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}$，为

$$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}|_T = G^\alpha - G^\gamma \tag{6-8}$$

对于 α 相处于更稳定的那些温度，此量为负值，而对于 γ 相处于更稳定的那些温度，此量为正值。对应于两相热力学平衡存在一个特征温度 T_0，此时有下式

$$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}|_{T=T_0} = 0 \tag{6-9}$$

因为该转变产生了界面能和弹性能，马氏体转变 $\gamma\rightarrow\alpha$ 或 $\alpha\rightarrow\gamma$ 并不是在 T_0 开始，而是分别在低于或高于 T_0 的某个温度开始，因此，分别需要过冷或过热，直至达到 M_s 或 A_s 温度。在 M_s 或 A_s 温度，自由能的变化 $\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}$ 相当大，分别大得足以诱导正转变或逆转变。所以，$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}$（在 M_s 温度）是临界化学驱动力。

• p. 378

用 M 表示的马氏体相被认为是镶嵌在 γ 相中的 α 相，由于该转变联系着形状和体积的变化，弹性应变能还必须被考虑进来。因此，自由能应该包括化学自由能 G_c 和应变能 E_e，于是转变所引起的自由能变化可以写成①

$$\Delta G^{\gamma\rightarrow M} = \Delta G_c^{\gamma\rightarrow\alpha} + \Delta E_e^{\alpha\rightarrow M} \tag{6-10}$$

温度低于 M_s 时，两相共存，而且处于平衡状态，$\Delta G^{\gamma\rightarrow M}|_T = 0$。$\Delta G_c^{\gamma\rightarrow\alpha}|_T$ 与所有非化学能的和 $\Delta G_{nc}^{\alpha\rightarrow M}|_T$ 数值准确相等，但两者的符号相反。如果与那些高应变能相比，那些表面能可以被忽略，非化学能就等于 $\Delta E_e^{\alpha\rightarrow M}|_T$，并在 $T=M_s$ 时接近于零。该材料中贮存的应变能是由切变产生的应变能与由体积变化产生的应变能之总和。由切变产生的应变能取决于母相的强度，因而也取决于晶粒尺寸大小，所以 M_s 也取决于晶粒尺寸大小，就像 Hsu 等（1989）所指出的那样。

必不可少的过冷（T_0-M_s）和过热（A_s-T_0）随不同的合金系而改变，甚至于对某些材料还随成分而改变。然而，人们如果不知道那些有关的非化学能 $\Delta G_{nc}^{\alpha\rightarrow M}$，就不能对 M_s 和 A_s 给出精确的热力学定义。于是，人们只能说，M_s 或者 A_s 是这样一个温度，在此温度（$T=M_s$ 或 $T=A_s$）$\Delta G^{\gamma\rightarrow\alpha}$ 的值分别负得或正得足以使新相有很大的成核机会。

文献中介绍过两种计算临界化学驱动力的方法。第一种方法基于实验上确定的那些 M_s 温度（Kaufman，1965），而另一种方法则是基于非化学能的理论模型（Hsu，1985）。

第一种方法已经被用于铁类合金，这些合金可以分为两类，即具有 γ 环的铁合金系和具有稳定化的 γ 相的铁合金系（见图 6-24）。图 6-24 也给出了适合于 α 马氏体和 ε 马氏体的那些 M_s 温度。如果 A 是铁的合金化元素，奥氏体相的摩尔化学自由能（G^γ）可以被写成

$$G^\gamma = (1-x)G_{Fe}^\gamma + xG_A^\gamma + G_m^\gamma \tag{6-11}$$

式中，x 表示在 γ 奥氏体相的固溶体中元素 A 的原子分数，$(1-x)$ 是铁的原子分数，G_{Fe}^γ

① 在原文中该等式左边为 $\Delta G^{\gamma\rightarrow M}$，根据上下文，应为 $\Delta G^{\gamma\rightarrow M}$。—译者注

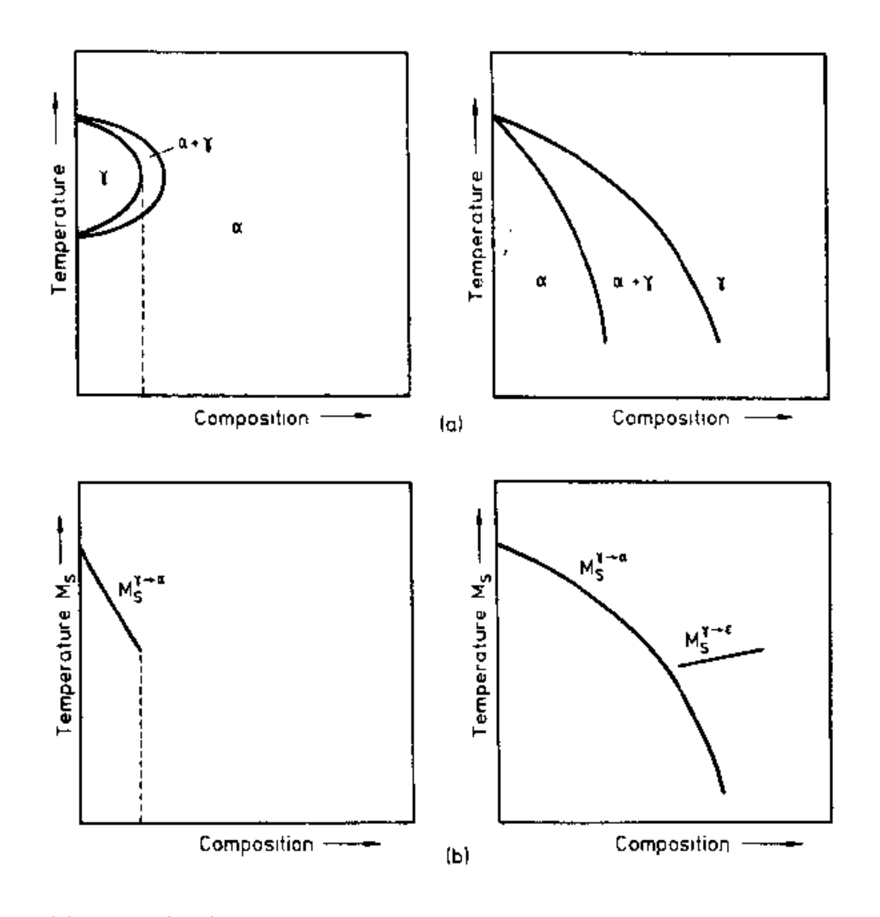


图 6-24　对于那些形成 γ 环的铁合金系（Fe—Cu，Cr，Mo，Sn，V，W）以及具有 γ 环形成稳定化的奥氏体相的铁合金系（Fe -C，Ir，Mn，N，Ni，Pt，Ru），(ε) 平衡图，(b) M_s 温度图（Krauss 和 Marder，1971）

是纯铁为 f. c. c. γ 相的化学自由能，G_A^γ 是元素 A 为 f. c. c. 相的化学自由能，而 G_m^γ 则是 γ 相的混合自由能。类似地，α 相的自由能可以写出如下：

$$G^\alpha=(1-x)G_{Fe}^\alpha+xG_A^\alpha+G_m^\alpha \qquad (6\text{-}12)$$

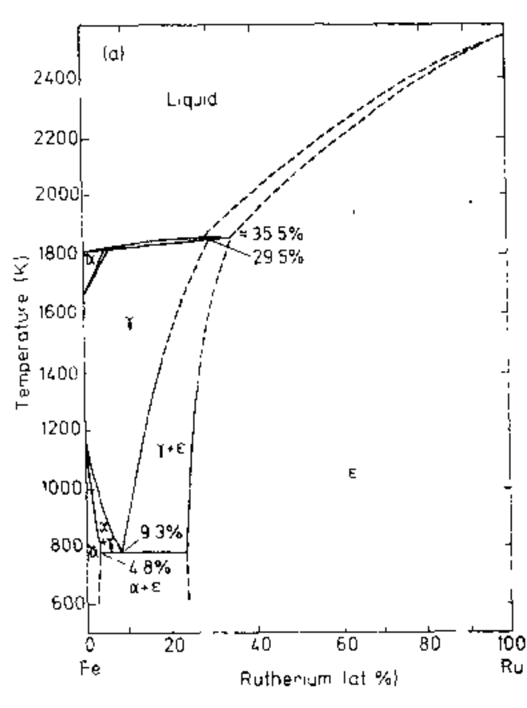
式中，G_{Fe}^α和 G_A^α 分别是纯铁和纯元素 A 为 b. c. c. α 相的化学自由能，而 G_m^α 是马氏体相的混合自由能。伴随着马氏体转变 γ→α，化学自由能的变化于是变为

$$\Delta G^{\gamma\to\alpha}=(1-x)\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}-x\Delta G_A^{\gamma\to\alpha}+\Delta G_m^{\gamma\to\alpha} \qquad (6\text{-}13)$$

• p. 379

$\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}$这个量表示纯铁的转变 γ→α 所对应的吉布斯自由能变化，它可以由实验上所测量到的 γ 相和 α 相的比热以及转变热来估算。$\Delta G_A^{\gamma\to\alpha}$ 这个量通常不能由实验得到，这是因为元素 A 并不总是以 γ 和 α 这两个变体存在，所以这个量必须从固溶体的热力学模型来估算。$\Delta G_m^{\gamma\to\alpha}$ 这个量是混合自由能之差，原则上能够通过活度实验测量而确定，如果不能实验测定，也必须进行估算。

平衡温度 T_0、临界驱动力、M_s 和 A_s 能够根据式（6-12）计算。这种类型的一些计算已经由 Kaufman（1965）针对 Fe--Ru 合金系进行，这是特别有意思的，因为 γ 相马氏体转变为两相：α-b. c. c. 相和 ε 六角相。这两相也可作为平衡相出现，如图 6-25 所示，观察到的 M_s 和 A_s 温度以及计算得到的 T_0 温度也一并在图 6-25 绘出。适合于 α 马氏体



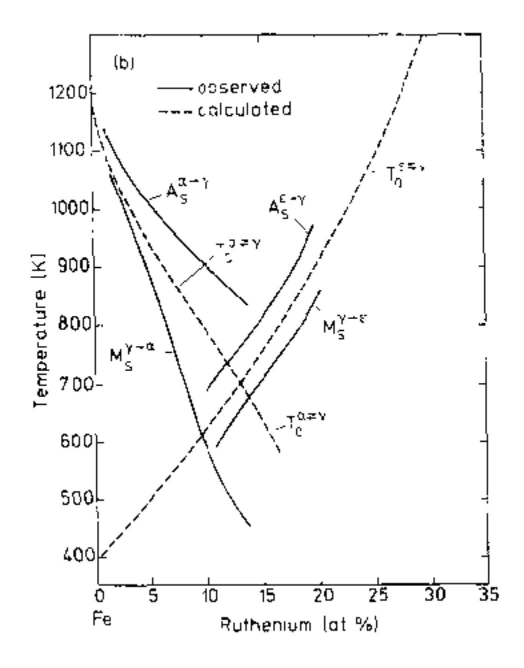


图 6-25 (a) Fe—Ru 相图；(b) T_0，M_s 和 A_s 温度图 (Kaufman，1965)

形成的过冷与成分密切相关，而适合于六角马氏体形成的过冷则与成分无关。由图可见，那些计算的 T_0 曲线位于恰当的转变温度曲线之间。对于各种成分，人们把计算得到的 γ→α 转变和 γ→ε 转变的驱动力 $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$ 和 $\Delta G^{\gamma\to\varepsilon}$ 都作为温度的函数绘出。这些曲线与温度轴的交点对应于 T_0，即与那些成分相应的理论推导温度。当合适的由实验导出的 M_s 和 A_s 温度被交叉标绘时，就可获得 γ←→α 马氏体转变和 γ←→ε 马氏体转变的临界驱动力。可以看出，γ←→ε 马氏体转变的临界驱动力比较小，这与 γ←→α 马氏体转变有较接近的点阵对应关系相一致。

• p. 380 •

Hsu (1985) 提出了一个模型，采用这个模型可以更精确地计算 Fe—C，Fe—X 和 Fe—C—X 合金的非化学自由能部分 $\Delta G^{\gamma\to M}$。他据此模型由式 (6-9) 得到理论上的 M_s 温度，其值与实验观测值符合得相当好。

第二个例子是 Cu—Zn 合金中马氏体的形成，根据 Hsu 和 Zhou (1989) 的研究，自由能的变化可以表示成

$$\Delta G^{\beta'-M}=\Delta G^{\beta'-\beta}+\Delta G^{\beta-\alpha}+\Delta G^{\alpha-\alpha'}+\Delta G^{\alpha'-M} \tag{6-14}$$

式中，β'-M 代表由有序化的 b.c.c. 相向有序化的 9R 型马氏体相的转变，β'-β 代表有序-无序的转变，β-α 代表由无序化的 b.c.c. 相向具有同样成分的无序化的 f.c.c. 相的转变，α-α' 代表 f.c.c. 相中的无序-有序转变，而 α'-M 代表有序化的 f.c.c. 相向有序化的马氏体相的转变。假设在有序化度和温度之间有一个简化的关系，Hsu 和 Zhou 发现，计算得到的 M_s 和观测到的 M_s 二者符合得很好。他们的计算表明，母相有序化对 T_0 有显著影响，这种母相有序化即使通过急剧淬火也不能被抑制。

• p. 381 •

人们知道，马氏体也可以在高于 M_s 的温度由外应力诱发。现在的问题是要计算由于应力的变化而引起的 T_0 变化。在第一级近似中，人们假设成核所需的驱动力 $\Delta G_m^{p\to M}|_{T=M_s}$

不随温度而变，保持为常数，于是与应力无关。Patel 和 Cohen（1953）计算了对处于受力状态的试样所作的功，他们的研究使我们能很好的理解作用的应力（被分解为沿着惯习面的切变应力和垂直于惯习面的正应力）是如何影响转变温度的。设在应力 σ 作用下进行冷却的过程中马氏体起始转变温度为 M_s^σ。在 M_s^σ 温度，化学自由能的变化等于这个外应力的转变功

$$\Delta G_\sigma^{P\to M}=1/2\sigma_a[\delta_0\sin2\theta\pm\varepsilon_0(1+\cos2\theta)]V_m \tag{6-15}$$

式中，δ_0 是切应变，σ_a 是作用应力、θ 是应力轴与切变平面的法向之间的夹角，ε_0 是与转变有关对应的应变，而 V_m 是摩尔体积。$\Delta H^{P\to M}$ 这个量可以通过量热法来测量，而 $\Delta S^{P\to M}$ 这个量可以由应力诱导转变的实验确定，或者由式（6-16）计算。温度 T_0 可通过热力学来计算，或者由下列关系较精确地获得

$$\begin{aligned}\Delta G^{P\to M}&=\Delta H^{P\to M}-T\Delta S^{P\to M}\\ \Delta H^{P\to M}&=T_0\Delta S^{P\to M}\end{aligned} \tag{6-16}$$

和

$$T_0=(A_s-M_s)/2=(A_f-M_f)/2 \tag{6-17}$$

这里需要说明的是，T_0 的确定并不总是遵照这些简单关系式，而且量热法所测量的热并不总是能够准确地反映转变热。

既然应力本身也是一个与温度无关的状态变量，就应当像 Wollants 等（1979）所解释的那样，在热力学处理中把应力考虑进来。为了描述单轴应力晶体的热力学态，他们引进了“弹性”状态函数 H^* 和 G^*，把应力的作用结合进来，

$$H^*=U+PV-Fl=H-Fl=H-\sigma\varepsilon V_m \tag{6-18}$$

$$G^*=U-PV-TS-Fl=G-Fl=G-\sigma\varepsilon V_m \tag{6-19}$$

式中，F 是作用力，而 l 是晶体的“摩尔长度”。图 6-26 描绘了当其中一个变量改变时，平衡温度和力如何变化；M 和 P 分别代表马氏体和母相的自由能面。两相平衡时，$G^{*P}=G^{*M}$，并且如果在恒定的流体静压力下，强度变量 F（或 σ）和 T 按这样的方式变化，即马氏体和母相之间存在热力学平衡，于是，$dG^{*P}=dG^{*M}$，或者

$$-S^P dT-l^P dF=-S^M dT-l^M dF$$

因此，$dF/dT=-[\Delta S/\Delta l]^{P\to M}$，或者，因为摩尔功 $F\Delta l^{P\to M}=\sigma\varepsilon^{P\to M}V_m$ 和 $\Delta S^{P\to M}=\Delta H^*(\sigma)/T_0(\sigma)$，还可以得到

$$d\sigma/dT=-[\Delta H^*(\sigma)]/[T_0(\sigma)\varepsilon^{P\to M}V_m] \tag{6-20}$$

图 6-26　对于受力样品，自由能 G^* 随温度和作用力的变化关系；M 和 P 分别代表马氏体和母相的自由能面（Wollants 等，1979）

式中，V_m 是摩尔体积（$V_m=V^P=V^M$）。式（6-20）是适合于单轴应力的 Clausius-Clapeyron 方程，这个方程在形式上类似于适合流

体静压的方程，除了两者相差一个负号。

• p. 382 •

诱导马氏体转变所必需的临界应力的变化可以通过在不同温度下所进行的拉伸测试获得（见图 6-27）。起因于该转变的延伸率与取向有关（见图 6-28）。人们根据图 6-27 和图 6-28 所示数据可以计算 $\Delta S^{P\to M}$。很明显，对于每一种晶体取向，斜率 $d\sigma/dT$ 是不同的。

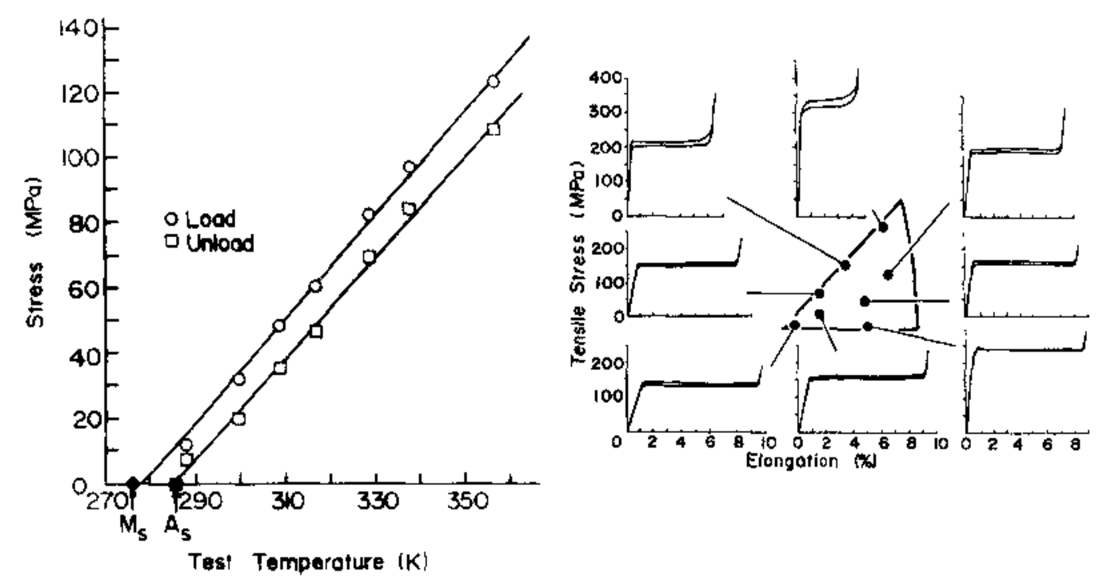


图 6-27 研究 Cu-34.1Zn-1.8Sn (at. %) 合金中诱导马氏体所作的拉伸测试结果（Pops，1970）

图 6-28 Cu—Al Ni 合金中，马氏体形成的应力-应变曲线与取向的依赖关系（Horikawa 等，1988）

类似地，马氏体也能够由磁场诱导形成。Shimizu 和 Kakeshita (1989) 在考虑了成分、晶界的影响，晶体取向，磁性因瓦效应（magnetic invar effect）和奥氏体磁性的基础上，提出了一个方程将 M_s 的移动描述为磁场的函数。

6.8.2.2 形核

马氏体型转变是一级相变，因而伴随有形核和生长阶段。除了热弹性的情况以外（见下），在大多数情况下，马氏体片的生长如此快速以致于其转变动力学由形核率（nuleation event）控制。以前人们已经提出了各种各样的马氏体形核机制，概括起来可以分成两类。在第一类模型即所谓局域化形核模型（localized nuleation models）中，采用的是扩散形核动力学（diffusional nuuleation kinetics）的一些概念，而第二类模型基于点阵失稳性考虑，包括静态点阵失稳性和动态点阵失稳性。所有的形核模型可被进一步分为经典的和非经典的模型。经典的模型包含固定幅度和变尺寸的一些点阵扰动，而非经典的模型考虑变尺寸的一些点阵扰动（Olson 和 Cohen，1982b）。

• p. 383 •

在经典的形核理论（classical nucleation theory）中，马氏体晶核（martensite nuclei）沿着成分和结构不变的途径形成，该晶核的状态由其几何尺度决定。由于马氏体转变涉及一些切应变，可以证明，一个盘状晶核（disclike nucleus）的应变能最小，然而其表面

能却变得非常大。假设临界晶核是一种扁球形状（图 6-29），于是该晶核所具有的形状比（aspect ratio）(c/r) 应使得对于形状的任何改变，应变能的减少精确地等于其界面能的增加。每个马氏体片的界面自由能为

$$v\Delta g_s = 2\pi r^2 \Gamma \tag{6-21}$$

式中，v 是该马氏体片的体积，Δg_s 是每单位体积的表面自由能，而 Γ 是其界面能。每个马氏体片的应变能为

$$v\Delta g_e = (4/3)\pi r^2 c(Ac/r) \tag{6-22}$$

式中，Δg_e（$=Ac/r$）是每单位体积的应变自由能，而 A 是一个由线性弹性理论导出的因子，因此 A 是那些弹性常数、切应变和膨胀应变的函数。每个马氏体片的化学自由能的改变量为

$$v\Delta g_c \text{ 或者 } (4/3)\pi r^2 c\Delta g_c \tag{6-23}$$

图 6-29　马氏体片晶核形状

如果这个晶核在点阵缺陷处形成，我们还必须考虑由于该缺陷引起的自由能 G_d 和晶核-缺陷相互作用能 G_i。根据 Olson 和 Cohen（1982）的研究，描述一个经典的马氏体晶核的形成所需的总自由能变成为

$$G(r,c) = G_d + G_i + v(\Delta g_c + \Delta g_e + \Delta g_s) \tag{6-24}$$

图 6-30 是其示意图。人们在计算临界形核自由能 ΔG^*、临界晶核尺寸 r^* 和 c^* 时，考虑了三种情况。

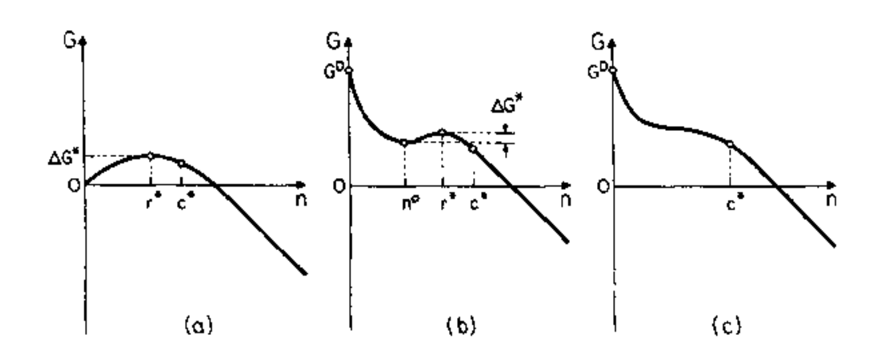


图 6-30　对于经典形核，其形核自由能（G）曲线示意图：(a) 均匀形核；(b) 非均匀形核；(c) 无势垒形核（Olson 和 Cohen，1982b）

• p. 384 •

就均匀形核来说，G_d 和 G_i 为零，把那些必要的量代入式（6-24），人们发现成核势垒 ΔG^* 高出了几个数量级。即使假设有局部的成分起伏或者存在先有的晶胚，也不能给出完全满意的结果。因此，人们马上意识到马氏体的均匀形核是不可能的。最近，对一些点阵缺陷处晶核形成的研究已经取得较大的进展。假设在缺陷处形核，则成核势垒 ΔG^* 以及晶核的临界尺寸都可以减小。在某些特定的条件下，这种非均匀形核甚至可以是无势垒的。这种非均匀形核适用于 f.c.c.→h.c.p. 转变，这种转变可以通过在基体相中若干

适当间距的全位错分解成由堆垛层错隔开的不全位错来进行。堆垛层错能与温度有关，并且在 T_0 以下变成正的，因此造成无势垒形核。

在许多合金体系中，人们观察到某些弹性常数的软化，于是人们认为，虽然均匀的软模概念肯定不适合于描述马氏体的形核，但是存在于点阵缺陷周围的应力和应变却能够导致局部的力学失稳性。这样一种模型被称为"局域化软模概念"(localized soft-mode concept)(Guénin 和 Clapp，1986)。在这个模型中，点阵自由能是一些纯应变的函数，因此是弹性常数二次项和三次项的函数。弹性常数的三次项（这些弹性常数使应变量与应变能相联系）在应变能中引入了非简谐项，并且可能导致力学失稳性。力学失稳性区或"应变失稳"(strain spinodal) 区被定义如下：在此区域，应变的任何再增加都将会导致点阵不稳定，这是相对于分解成一些处于较小应变状态的区域而言。在这些失稳区域，一个晶核的发展可以不产生任何应变能，形核的阻力项只剩下表面能。这导致临界晶核尺寸减小，其尺寸随着温度的降低会进一步减小，这是由于化学驱动力的增加。

最近，人们对马氏体的形核和生长的早期阶段进行了原位电镜观察，如图 6-31 所示。马氏体在应力集中处形核，并在同一处重复形核，应变衬度随着形核和长大而消失，而且当马氏体消失时应变衬度重新显现。

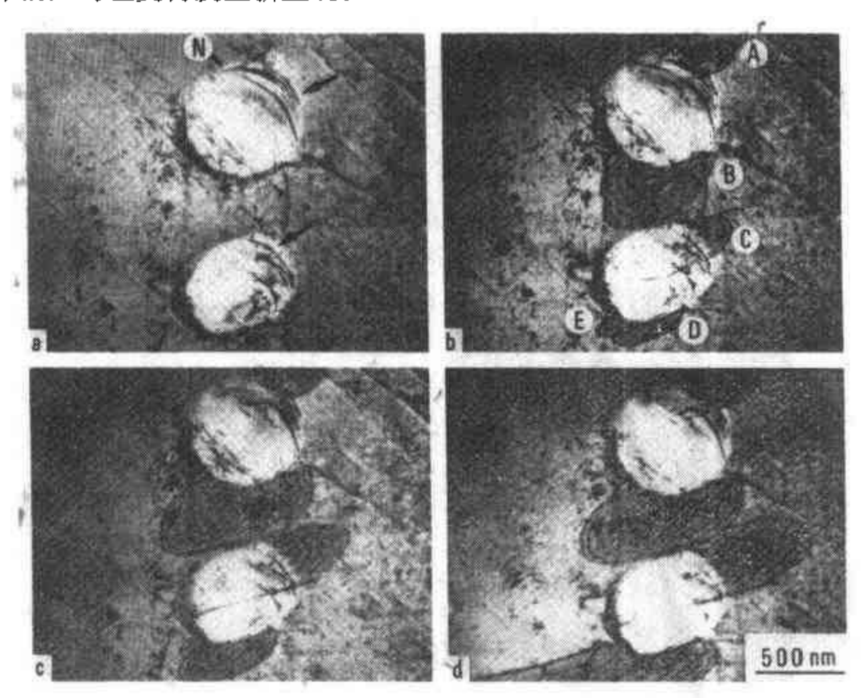


图 6-31 在 Ti—Ni—Cu 合金中，马氏体围绕着夹杂粒子形核和生长的早期阶段的电镜照片 (Saburi 和 Nenno，1987)

现在，人们借助于分子动力学计算，正进一步完善这些马氏体形核模型。

6.8.2.3 生长及其动力学

人们对单个马氏体片的动力学与整体动力学之间进行区分，两者间的差别表示为转变过的母相的体积分数。根据观察到的动力学，可把马氏体型转变分成截然不同的两类：变温（非等温）马氏体和等温马氏体。对于变温马氏体，其转变随温度降低而进行，而

对于等温马氏体，转变在恒定的温度下随时间的延伸而进行。

• p. 385 •

马氏体的生长可能是“热弹”型或“爆发”（burst）型，后者是较常见的方式。爆发型生长是由相当大量的马氏体（通常 10～30vol. %）爆发性形成所构成的，许多马氏体片的自催化形核和快速生长导致“爆发”。每个马氏体片以大于 10^5cm/s 的速率完全形成，转变通过新片的产生而向前推进。因此，该转变的整体动力学实际上由形核频率控制。热弹型生长方式的特点在于形成薄的、平行对边的片或楔形片（图 6-32），这些片随着温度降低到 M_s 以下而逐渐地形成和长大，并且随着温度升高而收缩和消失。这种行为起因于基体弹性地容纳马氏体片的形变，所以，在特定的温度，马氏体片的转变前沿和其基体处于热力学平衡态。温度的任一变化使这种平衡移动，由此而导致马氏体片的长大或收缩。这种热弹性行为的完整力学模拟是伪弹性行为。于是，若干单一马氏体片的生长或收缩是应力增加或减小的单调函数。有关热弹性的更详细的热力学研究由 Delay 等（1974），Salzbrenner 和 Cohen（1979）、Ling 和 Owen（1981），以及 Ortin 和 Planes（1989）给出。

• p. 386 •

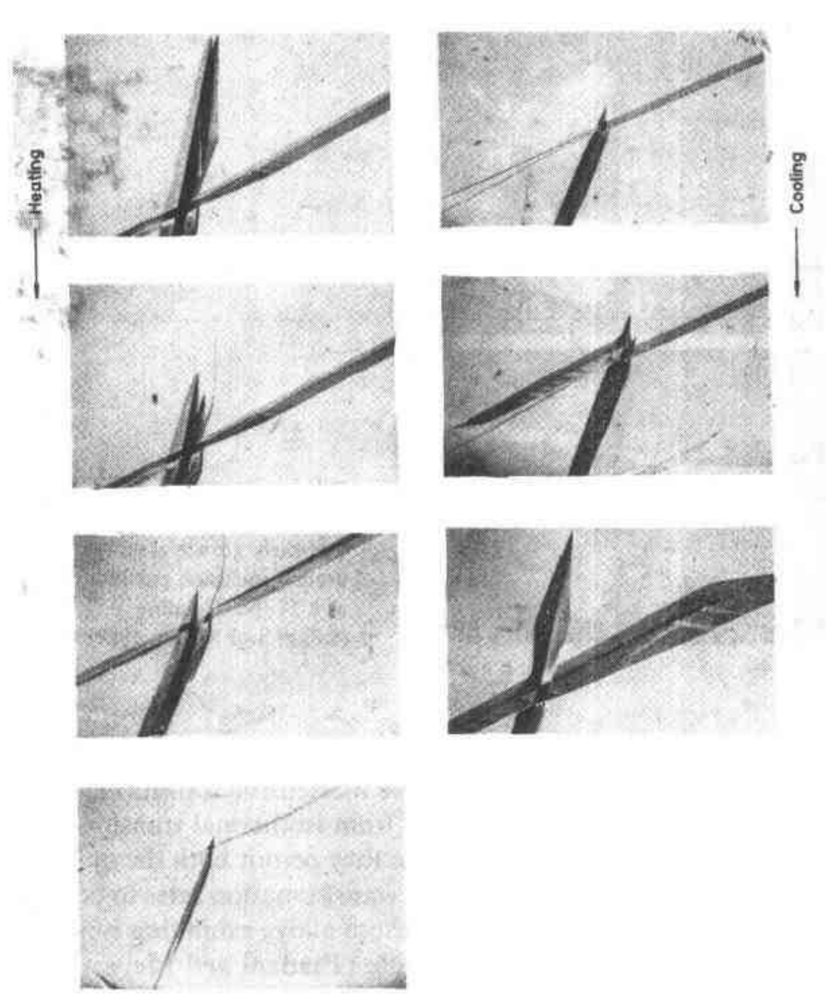


图 6-32　Ag—Cd 合金中的热弹性行为，显示了一些马氏体片自调节群体的生长（Delaey 等，1974）

马氏体型转变的动力学最定量的理解由等温转变获得，这是因为等温转变易于把形核和转变速率都确定出来。在具有等温马氏体转变的那些合金中（Thadani 和 Meyers，1986），人们发现，在每一个温度，该转变在奥氏体中开始，而其转变量是时间的函数。这种等温转变具有C曲线的特性。等温马氏体转变动力学是由两个效应构成的，起初的增加和随后的减小，前者归结于一些新马氏体片的自催化形核，而后者是因为奥氏体不断地被格子化而成为越来越小的区域。

6.8.2.4 转变滞后

• p.387 •

滞后特性是热弹型马氏体转变和应力诱导马氏体转变都具有的特殊性质之一。人们在一些研究中已经探讨和描述了阻碍马氏体片界面运动的摩擦阻力的起源。从实用的观点来看，滞后现象对于形状记忆合金的应用是最重要的问题之一。从更为普遍的意义上讲，滞后出现是指当控制参数通过了局部的极限值（最大或最小）后，一个或几个态变量在态空间并不沿着原来的路径，当所有的态变量，包括控制参数，返回它们的起始值时，形成一个闭合环（图 6-33）。这个闭合环总是包围着一个正面积，代表这个循环过程中的能量损失。因此，滞后行为总是与能量耗散性过程相联系。热弹型马氏体转变所耗散的能量比爆发型马氏体转变所耗散的能量要显著地小。

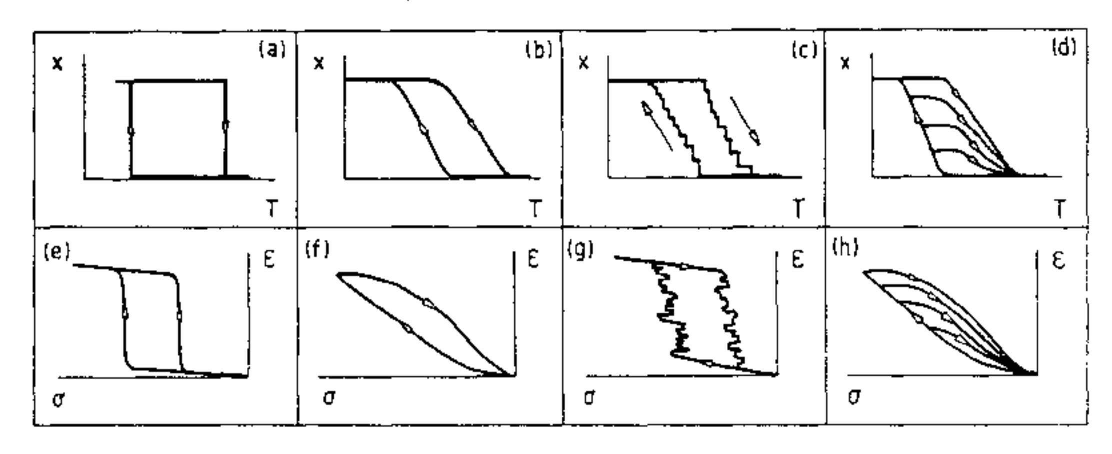


图 6-33 对应于热诱导和应力诱导的热弹型马氏体转变，实验观察到的滞后回线的某些相关特征（体积-转变过的产物或转变应变）示意图：(a，e) 单晶中的单个界面转变；(b，f) 多重界面转变；(c，g) 不连续跳跃（爆发）；(d，h) 部分循环行为

6.9 材料

6.9.1 金属材料

在金属材料中，无扩散位移型转变的分类如表 6-4 所示，在此表中合金体系又被分为三组。在第一组中马氏体转变的起源在于纯溶剂金属的同素异形转变。因此，第一组合金的母相并不呈现任何显著的力学失稳性。第二组由那些β-b.c.c. Hume-Rothery 合金构

成，其特点在于在 M_s 以上的温度范围内有适度的点阵失稳性。第三组的特点在于其母相的剧烈的失稳性。因为转变只是弱一级的（这是指对应的热力学特性有不连续跳跃，其跳跃高度却非常小）或者甚至是二级的，正是在我们发现的这组合金系中，除了马氏体型转变，还有那些赝马氏体型转变。

表 6-4　具有无扩散位移型转变的金属合金系分类（Delaey 等，1982）

合金系	结构转变	亚结构
1. 基于溶剂原子同素异形转变的马氏体		
1. Fe 和 Fe 基合金		
2. 切变型转变、密堆积结构→密堆积结构		
1. Co 及其合金	f. c. c. →h. c. p.，126R	SF*
2. 稀土金属及其合金	f. c. c.，h. c. p.，d. h. c. p.，9R	
(3. MnSi，$TiCr_2$	NaCl→NiAs，Laves)	
3. 体心立方→密堆积结构转变		
1. Ti，Zr 及其合金	b. c. c. →h. c. p.，orth f. c. c.	tw，d*
2. 碱金属及其合金（Li）	b. c. c. →h. c. p.	
3. 铊	b. c. c. →h. c. p.	
	复杂结构	
4. 其它：Pu，U，Hg 等及其合金		
2. β-b. c. c. Hume-Rothery 合金及 Ni-基马氏体形状记忆合金		
1. Cu，Ag，Au，β 合金		
（无序，有序）b. c. c.	AB，ABABCBCAC，ABAC	
2. Ni—Ti—X β 合金	b. c. c. →9R，AB	tw，SF*
Ni β 合金（Ni—Al）	b. c. c. →ABC	tw，SF*
$Ni_{3-x}M_xSn$（M=Cu，Mn）	b. c. c. →AB	tw*
（Co β 合金，Ni-Co-X）		
3. 立方→四方结构转变，应力弛豫孪晶化或马氏体		
1. In 基合金	f. c. c. →f. c. t.，orth.	tw，tw^{σ}*
2. Mn 基合金	f. c. c. →f. c. t.，orth.	tw^{σ}*
3. A15 化合物 $LaAg_xIn_{1-x}$	β-W→tetr.	
4. 其它：Ru—Ta，Ru—Nb、YCu，LaCd		

* SF：堆垛层错；tw^{σ}：（应力弛豫）孪晶；d：错位化。

传统上，对于铁类合金马氏体和有色合金马氏体，在文献中普遍是分开来处理的。在进行详细研究之前，首先对铁类合金马氏体和有色合金马氏体作分析比较，由此建立区分这两类马氏体的判据，这将是有益的。尽管转变行为的所有细节不是排他性的，人们已经选择了一套判据如表 6-5 所示。当然，正如下文将要指出的那样，并不是所有的铁类合金马氏体和有色合金马氏体都遵循这种区分。Nishiyama（1978）对金属体系的马氏体给出了较详细的论述。

表 6-5　铁类合金马氏体和有色合金马氏体的定性比较（Delaey、Mukherjee 等，1982）

铁类合金马氏体		有色合金马氏体
填隙式、或替代式、或填隙式和替代式	合金化的特点	替代式
在填隙式铁类合金中，马氏体态比奥氏体态硬得多	硬度	马氏体态并不比奥氏体态硬多少，有时甚至比奥氏体态软
大	转变滞后现象	小到非常小
相对地大	转变应变	相对地小
在 M_s 点附近弹性常数的数值大	母相的弹性常数	在 M_s 点附近弹性常数的数值小
大多数情况下，在 M_s 点附近为负值	弹性切变常数的温度系数	大多数情况下，在 M_s 点附近为正值
高	转变焓	低到非常低
大	转变熵	小
大	化学驱动力	小
自调节不明显	生长特征	自调节变体很好地发展
高速率，"爆发型"，变温转变或等温转变或变温和等温转变	动力学	低速率，非"爆发型"，不存在等温转变，热弹性平衡
没有观察到的单界面转变	生长前沿	单界面转变是可能的
低而且不可逆	界面动性	高而且可逆
低	马氏体的阻尼能力	高

6.9.1.1　铁类合金

铁类合金中的马氏体型转变已经被相当广泛地研究，特别是其晶体学和形貌，Muddle（1982）对此作过评述。取决于合金成分，对各种各样的马氏体进行区分，这种区分或者以其晶体学、形貌为基础，或者以其生长特点为基础。

• p. 388 •

基本上有三种不同的晶体结构：b. c. c. 或 b. c. t. α′马氏体、h. c. p. ε 马氏体和长程有序化的 f. c. t. 马氏体。在碳素钢中，马氏体被认为是碳在 b. c. c. 铁（铁素体）中的超饱和填隙式固溶体，其晶体结构是铁素体结构的四方畸变形。四方度与碳含量成线性关系。这种 α′马氏体也存在于许多替代式铁类合金中，其马氏体或者是 b. c. c. 结构或者是

b.c.t. 结构。在某些具有低堆垛层错能的奥氏体相的合金系中，可观察到向完全共格的 h.c.p. 生成相（ε 马氏体）马氏体型转变。在一些长程有序化的合金中，例如在 Fe—Pt 和 Fe—Pd 合金中，除了有 f.b.t. 马氏体，也观察到 f.c.t. 马氏体。

从形貌上考虑，人们区别出片状、条状、蝶状、透镜状、带状、薄片状和针状马氏体。

不同的亚结构、惯习面的晶体学取向、以及奥氏体与马氏体的取向关系通常与每一种马氏体的形貌有关，表 6-6 总结了这方面的研究结果。

表 6-6　四类 α′马氏体的亚结构、惯习面（H.P.）和取向关系（O.R.）总结（Maki 和 Tamura，1987）

形貌	亚结构	H. P.	O. R.*	M_s
条状	（紊乱的）位错	$(111)_A$	K-S	高
蝶状	（直）位错和孪晶	$(225)_A$	K-S	↑
透镜状	（直）位错和孪晶（中肋）	$(259)_A$ 或 $(3\ 10\ 15)_A$	N 或 G-T	↓
薄片状	孪晶	$(2\ 10\ 15)_A$	G-T	低

* K-S：Kurdjumow-Sachs 关系，
N：Nishiyama 关系，
G-T：Greninger-Troiano 关系。

· p. 390 ·

因为碳原子在奥氏体 f.c.c. 点阵中占据八面体间隙位置，所以 Fe—X—C 马氏体受到特别的重视。在此马氏体点阵中，那些间隙位置由 Bain 对应关系来确定（图 6-34）。那些间隙位置只能位于平行于 $[001]_B$ 的晶胞边中点和垂直于 $[001]_B$ 的晶面中心。这种择优占据的特点对观察到的四方度 c/a 提供了一种解释，它是碳含量的函数：

图 6-34　f.c.c.→b.c.t. 转变的 Bain 对应关系示意图。正方形符号代表填隙碳原子可能占据的位置（Muddle，1982）

$$c/a = 1 + 0.045(\text{wt.}\ \%\text{C})\qquad(6\text{-}25)$$

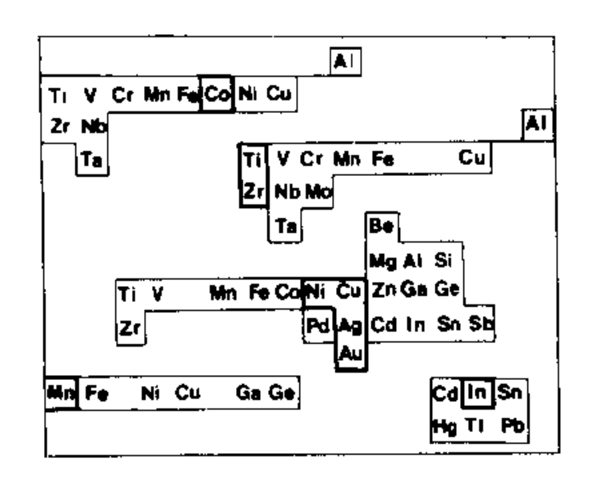
对刚淬火并维持在液氮温度的马氏体作仔细的 X 射线衍射分析，所测结果表现出与式（6-25）有显著的偏离。对于 X=Mn 或 Re，四方度异常低，而对于 X=Al 或 Ni，四方度异常高。将后者的马氏体加热到室温，其结果是四方度降低。在前者的合金中那些畴的形成或微孪晶化和后者合金中 Al 原子的有序化已经被认为是 c/a 比异常的起因。人们已经把这种行为进一步地与马氏体片的形貌相联系起来（Kajiwara 等，1986）。

6.9.1.2　有色合金（包括超导体）

具有马氏体的那些有色合金体系的分类由表 6-4 所示，而这些合金化元素由表 6-7 所示。关于有色合金马氏体的评述由 Delaey 等（1982a）给出。

表 6-7　部分有色马氏体合金系示意表

其中包括 Co 基、Ti 基和 Zr 基极限固溶体，金属间的 Ni 基、Cu 基、Ag 基和 Au 基合金，反铁磁性的 Mn 基合金以及 In 基合金（Delaey 等，1982）



第一组有色合金的典型代表是钴基和钛基合金。那些钴基合金马氏体的结构通常是密排六方，但也有一些更复杂的密堆积层状化结构已经被报道，如在 Co—Al 合金中观察到的 126R，84R 和 48R 结构。由于该转变的结果是 f. c. c. →h. c. p.，马氏体相的那些基面与母相的那些（111）晶面平行，并构成惯习面。在钛基合金中马氏体的结构也是六方晶系，但其高温相是 b. c. c. 结构。在钛基合金中，以及类似的锆基合金中，片状和条状马氏体都会出现。滑移被提出来作为条状马氏体中的点阵不变形变模式，而孪晶化模式在片状马氏体中被观察到。

• p. 391 •

第二组有色合金的典型代表之一是铜基、银基和金基合金，这些合金已经由 Warlimont 和 Delaey (1974) 给予多方面的评述。根据其成分，三种密堆积结构的马氏体通过淬火或者施加应力从无序化的或有序化的高温 b. c. c. 相中形成。决定其确切结构的因素有密堆积结构的堆垛顺序、从母体 β 相有序化产生的马氏体的长程有序度以及偏离马氏体规则六方排列的程度。最后一个因素应归于那些组成原子半径的差别。三种主要相的堆垛顺序分别为 ABC，ABCBCACAB 和 AB。

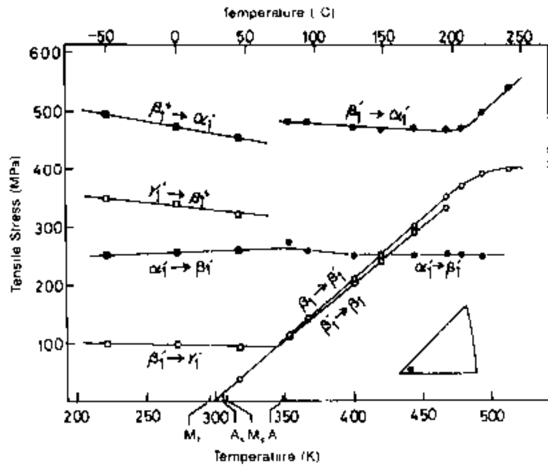


图 6-35　Cu—Al—Ni 合金中，各种应力诱导的马氏体转变所需临界应力与温度的关系（Otsuka 和 Shimizu，1986）

在上面论述的 β 相合金中，有趣的发现之一是那些连续的应力诱导的马氏体型转变，这可由该转变所需临界应力的曲线清楚地看到（图 6-35）。以温度在 320K 时为例，对 Cu—Al—Ni 的一个单晶施加应力，人们发现由母体 $\beta_1 \to \beta'_1$，$\beta'_1 \to \gamma'_1$，$\gamma'_1 \to \beta''_1$，以及最后 $\beta''_1 \to \alpha'_1$ 马氏体的连续转变。

第二组有色合金的另一个典型代表是Ni—Ti基合金系，这两种原型合金系都构成形状记忆合金（SMA）。尽管Ni—Ti基合金因其优异的形状记忆性能而广为人知，然而直到最近，人们对其晶体学或显微结构的知识才有可能获得像Cu基形状记忆合金那种程度的了解。一种所谓的"预马氏体"R相的出现长期阻碍着人们对Ni—Ti基合金系的观察。最近，在这方面已经取得了较大进展，说明了这种转变行为的复杂性，Wayman（1987）对此做了评述。在冷却过程中，高温有序化的b.c.c.相（P）首先转变为无公度相（I），随着进一步冷却，则转变为公度相（C），最后转变成马氏体。P→I转变是二级相变，而I→C转变是一级相变，所涉及的结构变化是立方结构→菱形结构（所谓R相）。在更低的温度，菱形结构的R相转变成单斜性畸变过的马氏体。该R相也可以由位移形成，可能是应力诱导的，显示了可逆转变的所有特征。

• p. 392 •

至于第三组有色合金，只在很少的情况下，如在In—Tl合金系中，有证据说明转变是马氏体型转变。在第三组有色合金中的转变，大部分应该归类于赝马氏体型转变。

6.9.2 非金属

无机化合物由于其不同的化学性质和成键特点而呈现出各种各样的晶体结构。与金属相比，在转变成对称性更低的生成相结构时，那些对称性相对较低的母相结构具有较少的自由度，反之亦然。这些转变的大部分涉及电子态的变化并伴随着相对小的体积变化。这些转变倾向于以原子调位主导的一些机制进行。但是，在无机和有机化合物、矿物质、陶瓷以及水泥的一些晶体状化合物中的切变型转变，也已经有人报道，这些切变型转变涉及着一些大的用配位数或体积变化来表示的结构变化。部分最突出的实例在表6-8中给出（Kriven，1982，1988）。

表6-8 具有点阵变形转变的非金属（Kriven，1982）

无机化合物		
碱金属卤化物和卤砂	MX、NH_4X	（NaCl立方⇔CsCl立方）
硝酸盐	$RbNO_3$	（NaCl立方⇔菱形⇔CsCl正交）
	KNO_3、$TlNO_3$、$AgNO_3$	（正交⇔菱形）
硫化物	MnS	（闪锌矿型⇔NaCl立方）
		（纤锌矿型⇔NaCl立方）
	ZnS	（闪锌矿型⇔纤锌矿型）
	BaS	（NaCl型⇔CsCl型）
矿物质		
辉石链硅酸盐	顽辉石（$MgSiO_3$）	（正交⇔单斜）
	硅灰石（$CaSiO_3$）	（单斜⇔三斜）
	铁硅酸盐（$FeSiO_3$）	（正交⇔单斜）
硅石	石英	（三角⇔六角）
	鳞石英	（六角与纤锌矿有联系的结构）
	方晶石	（立方⇔四方与闪锌矿有联系的结构）
陶瓷		
氮化硼	BN	（纤锌矿型⇔石墨型）
碳	C	（纤锌矿型⇔石墨）
二氧化锆	ZrO_2	（四方⇔单斜）

续表 6-8

有机化合物		
链形聚合物	聚乙烯$(CH_2\text{-}CH_2)_n$	(正交⇔单斜)
水泥		
二钙硅酸盐水泥	$2CaO \cdot SiO_2$	(三角⇔正交⇔单斜)

图 6-36 (a) PTFE 的 α 构型和 β 构型的螺旋体结构；(b) 在 PTFE 的转变中，膨胀法测定的相对体积变化和转变温度的范围 (Hornbogen, 1978)

· p. 393 ·

氧化锆作为脆性陶瓷材料中的韧化剂 (toughener)，由于其技术兴趣，被认为是陶瓷材料中马氏体的典型代表。在冷却过程中，氧化锆的高温立方相在 2370℃转变成四方相。进一步冷却，块状氧化锆在 950℃转变成单斜相，其体积增加 3%。当加热到 1170℃附近，单斜相再发生转变。这个单斜相向四方相的转变被认为是马氏体型转变。通过合金化或者减小粒子尺寸，M_s 温度可以被显著地降低甚至低于室温以下。如果氧化锆粒子的直径小于临界直径，这些镶嵌在氧化铝单晶基体中的氧化锆小粒子在室温仍然保持亚稳态（即四方结构）(Rühle 和 Kriven, 1982)。那些亚稳的粒子在施加的应力作用下能够转变成单斜相，正是这一种特性被用于韧化一些脆性陶瓷材料（见第 11 卷的第 8 章）。

在一些晶态聚合物材料中会出现同素异构现象。在大多数这些体系中，此转变与热激活密切相关。然而，在 PTFE（聚四氟乙烯）中，满足没有或者弱热激活的那些条件，于是可以认为此时转变是一种无扩散型转变或者马氏体型转变 (Hornbogen, 1978)。这种聚合物晶化成分子链的平行排列，其分子链平行于 c 轴。原子沿那些链排列成螺旋结构，沿 c 轴的周期在 α 构型中是 13 个 C_2F_4 单元，而在 β 构型中是 15 个单元。α 螺旋构型→β 螺旋构型的转变出现在 19℃附近（图 6-36）。在此转变过程中，螺旋构型的弛豫并不会导致分子在 c 轴方向上的比长度增加。分子的直径增加，因而 a 轴方向的点

阵参数变大，这使得其比体积增加约10%。如果那些分子已经经塑性形变而取向排列，则观察到的形状变化可能会增强。对那些形状变化所作的分析得到这样的结论，即PTFE转变是通过一个自由体积切变（free volume shear）引起的无扩散转变，一种在金属和无机材料中尚不知晓的转变。

• p. 394 •

由结晶蛋白质构成的生物材料在完成其生命功能的过程中也经历一些马氏体型转变。在一篇题为“马氏体与生命”的评述论文中，Olson 和 Hartman（1982）讨论了一些例子。在T4细菌噬菌体中尾翼鞘的收缩可被描述为一种不可逆应变诱导的马氏体型转变，而在细菌的鞭毛中的多形态转变似乎是应力辅助的马氏体型转变，并具有形状记忆效应。

6.10 如何检测转变

马氏体型转变易于检测。许多技术可以用于原位检测，而另一些技术则是一步一步地测量。通常，测量结果被绘成某种物理特性随温度变化的曲线，由此曲线可以确定转变温度。有些曲线可转换成马氏体的体积分数随温度变化的曲线。如果 M_s 点在室温以上，原位检测就受到限制，此时，如果淬火能够在膨胀仪内部进行，热膨胀法检测似乎是最适当的技术。在 M_s 点低于室温的合金中检测其转变有很多可采用的方法。在水淬后的慢冷过程中，经常采用的检测技术包括：热膨胀仪、电阻和磁性测量、热分析、原位显微镜、声发射、弹性和内耗测量、正电子湮没和穆斯堡尔谱等。Fujita（1982）评述过研究马氏体转变的一些不常用技术。

对于 M_s 点在室温以上的合金，其 A_s 温度也可采用同样的那些技术做原位测量，前提是在加热时马氏体不再调解为更稳定的一些相。在部分形状记忆合金中，加热过程中会发生稳定化，而稳定化影响了 A_s 点，所以对实验数据的分析解释必须仔细。如果 M_s 点在室温以下而 A_s 点在室温以上，就会存在一些实验上的复杂性，因为并非所有的实验技术都允许温度从室温以下连续地变化到室温以上。

晶体学信息可采用X射线、电子或中子衍射测量来获取。由 Fink 和 Cambell 在1926年（测定C钢马氏体的点阵参数）、Kurdjumov 和 Sachs 在1930年、Nishiyama 在1934年、以及 Greninger 和 Troiano 在1949年（测定奥氏体和马氏体之间的取向关系）等所做的X射线衍射测量代表了研究马氏体转变的突破性进展。现在，电子和中子衍射是分辨晶体学特征的细节所必需的测量。配备有图像记录和位置敏感探测器的新仪器越来越普遍，用于解决一些遗留问题，如形核、生长和预转变现象等。

6.11 特殊性能和应用

6.11.1 钢的硬化

• p. 395 •

人们对钢的很多工艺兴趣都与马氏体有关。在一篇关于金属和合金强化的评述文章

中，Williams 和 Thompson (1981) 将马氏体考虑为复合强化 (combined strengthening) 的最复杂情况之一。淬火碳钢中马氏体的强度与碳含量密切相关。在高达 0.4wt.%C 的范围，硬化与碳含量的关系是线性的；在碳含量更高的钢中存在残留奥氏体，这使硬化速率减小。间隙碳原子的固溶强化效果非常显著，而替代式固溶强化效果则较小。以一些 Fe-30wt.%Ni 马氏体为例，在这些马氏体中碳的含量非常低，马氏体的硬度不是很高。然而，马氏体硬化并不仅仅是由于间隙固溶硬化效应。马氏体含有大量的晶界和位错，并且碳原子在淬火过程中会重新排列而形成团簇，这些碳原子团簇产生额外的位错钉扎。各种各样的硬化效应对典型的含碳马氏体强度的贡献在表 6-9 中给出，由此表可见，间隙固溶硬化并不是最重要的原因。因为很多马氏体钢是在回火后使用，所以其强度要比表 6-9 所列举的强度低。

表 6-9 各种各样的硬化效应对 0.4wt.%C 钢中淬火马氏体强度的贡献

(Williams 和 Thompson，1981)

晶界强化	620MPa
位错钉扎强化	270MPa
碳原子固溶强化	400MPa
淬火碳原子重排	750MPa
其它强化效应	200MPa
屈服强度 (0.2%)	2240MPa

6.11.2 形状记忆效应

很多不平常的特性来源于马氏体相变，如形状记忆效应、超弹性、类橡胶特性以及伪弹性等。毫无疑问，最吸引人的特性是形状记忆效应。有关的评述性文章由 Delaey 等 (1974)、Otsuka 和 Shimizu (1986)、Schetky (1979) 以及 Junakubo (1987) 等发表。

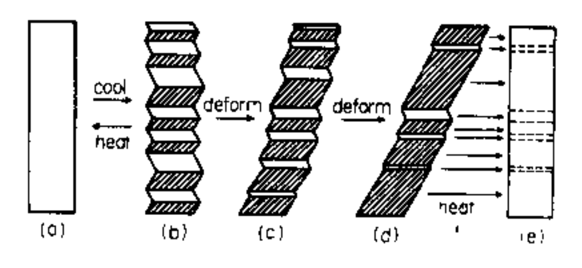


图 6-37 形状记忆效应的描述性示意图：(a) 和 (e) 母相；(b)、(c) 和 (d) 马氏体相 (Otsuka 和 Shimizu，1986)

由普通材料（低碳钢、70/30 黄铜、铝等）制成的金属样品可以在室温下塑性变形。把该样品加热到更高的温度，这种塑性形变造成的宏观形状的变化将保持不变。假设该样品经加热所达到的温度高于再结晶温度，在性能方面唯一可观察到的变化可能是它的硬度，然而，该样品的形状仍然保持为塑性形变后的形状。如果这个样品由一种马氏体形状记忆材料制成，并在低于 M_f 点的任一温度进行塑性形变（弯曲、扭曲等），随后再加热到高于 A_f 点的温度，人们观察到，只要温度一旦达到 A_s 点，这个样品就开始恢复到形变前所具有的形状，而且这种恢复过程在 A_f 点结束。这种特性被称为形状记忆效应，缩写为 SME。

• p. 396 •

如果这个形状记忆效应样品再被连续地冷却到低于 M_s 点的温度，而在冷却过程中其形状保持不变，则称其为“单向形状记忆效应”(one-way shape-memory effect)。如果

在冷却到温度低于 M_s 点的过程中，这个形状记忆效应样品自发地形变成接近于初始塑性形变后所具有的那种形状，则称其为“双向形状记忆效应”(two-way shape-memory effect)。这两种效应更直观的描述如图 6-37 所示，一个具体的实例如图 6-38 所示，此图说明这种单向形状记忆效应在空间飞行器天线上的应用。

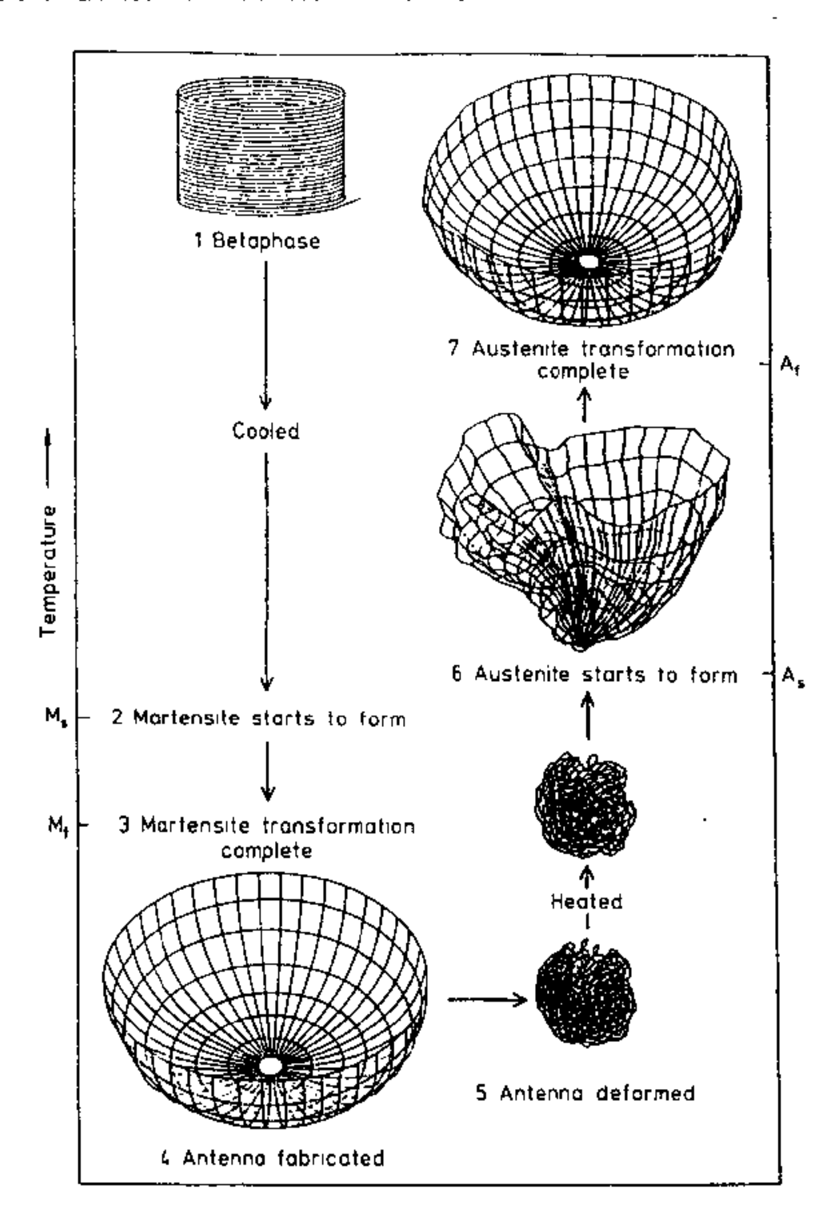


图 6-38 镍钛诺合金（Nitinol）形状记忆效应在空间飞行器天线上的应用［摘自 L. McDonald Shetky 著“形状记忆合金”］

• p. 397 •

当然，样品需要保持的形状必须首先赋予给这个样品。这由通常的冷加工或者热加工使该样品产生塑性形变来实现。但是，在这个塑性形变过程中，并没有涉及马氏体的形成。因此，其材料必须处于某种可能需要一些额外热处理的特定冶金学条件中。例如，在图 6-39 中所描述的是一个温度驱动的形状记忆开关，采用了两个不同的“记忆”形状。

初始形状可以由热挤压或者拉丝获得，而为了得到所需要的形状，可以或者不可以接受附加的冷加工或热加工。这样形成的形状必须经过热处理，包括高温退火和随后的水中淬火。假定所选取的样品成分使样品的 M_s 点在室温以上，该样品现在是马氏体相。为了诱发形状记忆，这些马氏体样品被弯曲成曲线形状或直线形状，并在室温时置于操纵器。如果操纵器的温度超过了形状记忆材料的逆转变温度，这些样品就朝着其"记忆"的形状恢复。于是，那些电接触器不是被闭合就是被打开。

INITIAL SHAPE	ADDITIONAL COLD OR HOT SHAPING	SHAPE AFTER BETATIZING AND QUENCHING	POSITION AT ROOM TEMPERATURE	"REMEMBERED" POSITION (ABOVE A_f)
	NO MARTENSITE	NOW CONTAINS MARTENSITE	MARTENSITE UNDER STRESS	NO MARTENSITE
	NONE	BEND TO CURVE		
		BEND STRAIGHT		

图 6-39　在特定的温度可以闭合或者打开的温度驱动开关
（摘自 L. McDonald Shetky 著"形状记忆合金"）

• p. 398 •

如果人们要诱发那种双向记忆效应，就需要对这个形状记忆器件作特殊的加工或处理。这可再以上述温度驱动开关为例来说明。如果处于其记忆位置的这些样品被冷却回到室温，人们并不期望会出现进一步的形状变化。当这些样品完成了形状记忆效应后要再次使用，它们必须被再一次弯曲成曲线形状或直线形状。这些第二次形变过的样品被重新加热到 A_f 点以上的温度将导致形状记忆。如果弯曲一加热一冷却这个循环被反复进行数次，则双向记忆逐渐地启动。在冷却过程中，样品自发地回复到其被"形变过"的那些位置，于是随着冷却而打开或闭合电路接触。在马氏体条件下形变，随后加热一冷却，这种反复多次的循环被称为"调教训练"(training)。因此，人们通过采用调教训练工艺能够诱发双向记忆。

在此有必要对那些能够被记忆的形状作进一步的评述。我们必须区别三个成形工序：由原材料到象天线那样的盘卷线材（以此为例）的成形工序；加工成"所要记忆的位置"的成形工序，例如，适合于操纵器的附加成形；在马氏体条件下的最终形变工序，例如，操纵器的弯曲。前两个成形工序只涉及通常的塑性形变，因此，只要材料不失效，形变的类型和变形的程度原则上不受限制。但是，在第三个形变工序中变形的程度受到限制，此时其形变的程度不能超过那个由相变自身能够回复的最大应变。因为这些应变与

马氏体转变有关，可回复应变的最大值必须约束在转变的晶体学范围。在第三个成形工序中超过这个形变量将自动地导致不可恢复的形变。

可记忆形状的例子比较多。一块扁平的SME样品在加热过程中能够伸长或者缩短，能够顺时针扭曲或者逆时针扭曲，还能够朝上弯曲或者朝下弯曲。一个SME弹簧在加热过程中能够伸展或者收缩。所有这些可记忆形状都取决于第二个和第三个成形工序。

如果由于某种原因样品显示形状记忆效应的功能受到限制，现在会出现什么现象呢？例如，如果一个膨胀后的环作为套环套在一根管子上，那根管子的外径略小于此环的内径但大于此环处于记忆位置时的内径，那么会出现什么现象呢？在加热过程中，只要温度一旦达到 A_s 点，此套环就开始收缩。在收缩期间，此环将接触到那根管子的外壁，并使此环继续收缩受到阻力。从此时起，压应力产生，使收缩的环夹紧那根管子。显然，该合金的成分应该能使该合金的 M_s 温度低于某个温度，在此温度需要获得上述夹紧效果；在大多数情况中，此温度在室温以下。对于夹环，重要的是在冷却回到室温时这个夹紧应力仍然存在。这意味着必须避免双向记忆，此要求容易通过选择温度滞后较大的形状记忆合金来满足。

在加热一个形状记忆器件过程中，可以产生应力，并做机械功。后者可能是这样的情况，即一个被压缩的形状记忆弹簧必须移动一个重物，例如在一个形状记忆驱动的窗户开启器中就是如此(图6-40)。一个形状记忆器件(弹簧)与一个由普通的线弹性材料制成的偏动弹簧结合在一起使用，都被夹在两个固定壁之间，并通过中间板相互依附，这样就获得一种非常有用的器件，如图6-41所示。温度低于 M_f 时，形状记忆效应弹簧闭合并被偏动弹簧压缩。在被压缩的情况下，形状记忆效应弹簧必须被形变以适应那个箝位单元。那个安放了这两个弹簧的箝位单元现在被加热到温度高于 A_f 点；一旦达到 A_s 点，形状记忆效应弹簧将开始伸展并试图把偏动弹簧推回去。在 A_f 点，形状记忆效应弹簧尚不能恢复到其原来的长度，需要继续加热来克服由那个偏动弹簧所施加的阻力。在高于 A_f 点的一定温度，形状记忆效应被完全恢复。这个温度与偏动弹簧的强度有关。在这个温度变化范围，固定在这两个弹簧之间的那块板来回移动，如果将其与“机器”连接还能输出功。如果箝位单元现在被冷却，偏动弹簧将试图压缩形状记忆效应弹簧到其形变位置。在加热循环中贮存于偏动弹簧的弹性能现在被释放出来，使那块中间板在冷却循环中也做

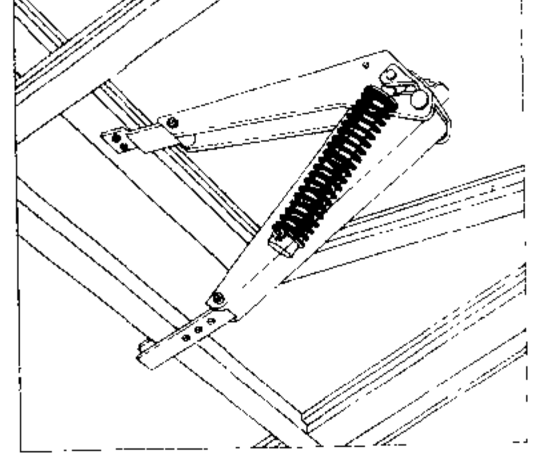


图6-40 用铜基形状记忆合金制作的一个简单的形状记忆窗户开启器(摘自L.McDonald Shetky著“形状记忆合金”)

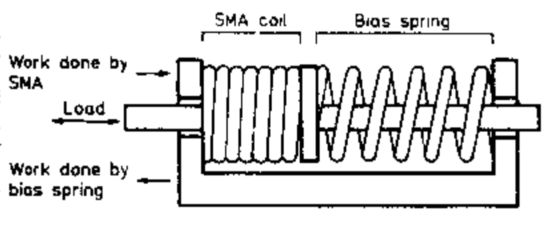


图6-41 形状记忆合金(SMA)弹簧与偏动弹簧连接在一起构成的机械(摘自L.McDonald Shetky著“形状记忆合金”)

功。为了全面描述这样一种做功循环，需要热力学处理（Wollants 等，1979）。这种做功循环可以通过考虑一个形状记忆效应弹簧而得到最好的描述，而这个形状记忆效应弹簧在加热或冷却过程中伸展或收缩并且载荷。所以，这种做功循环能够用位移-温度图、应力-温度图或熵-温度图来表示。

• p. 399 •

尽管在许多合金体系中都已经观察到形状记忆效应，然而仅三类合金体系具有商业价值，这主要受一些经济因素和材料的可靠性制约。这三类合金体系是：Ni—Ti，Cu—Zn—Al 和 Cu—Al—Ni。通常，在这些合金中还加入少量的其它元素（在重量的百分之几的范围）以调节转变温度、或者改善机械性能或相稳定性。在这三类合金体系中，马氏体是热弹性的。最近，一种非热弹性的 Fe—Mn—Si 合金也已经被发现具有形状记忆效应，其商业价值正在考虑之中，请看 Maki 和 Tamura（1987）关于铁类合金中形状记忆效应的评述。形状记忆合金最重要的一些性能总结在图 6-42，图中给出了工作温度、滞后回线的宽度和最大可恢复应变。Ni—Ti 合金因其优越的机械、化学和形状记忆性能而得到很成功的应用。目前应用的形状记忆合金将近 90%是 Ni—Ti 合金。由于 Cu 基合金的性能不断改善以及较低廉的价格，Cu 基形状记忆效应合金也已经成功地得到一些应用。

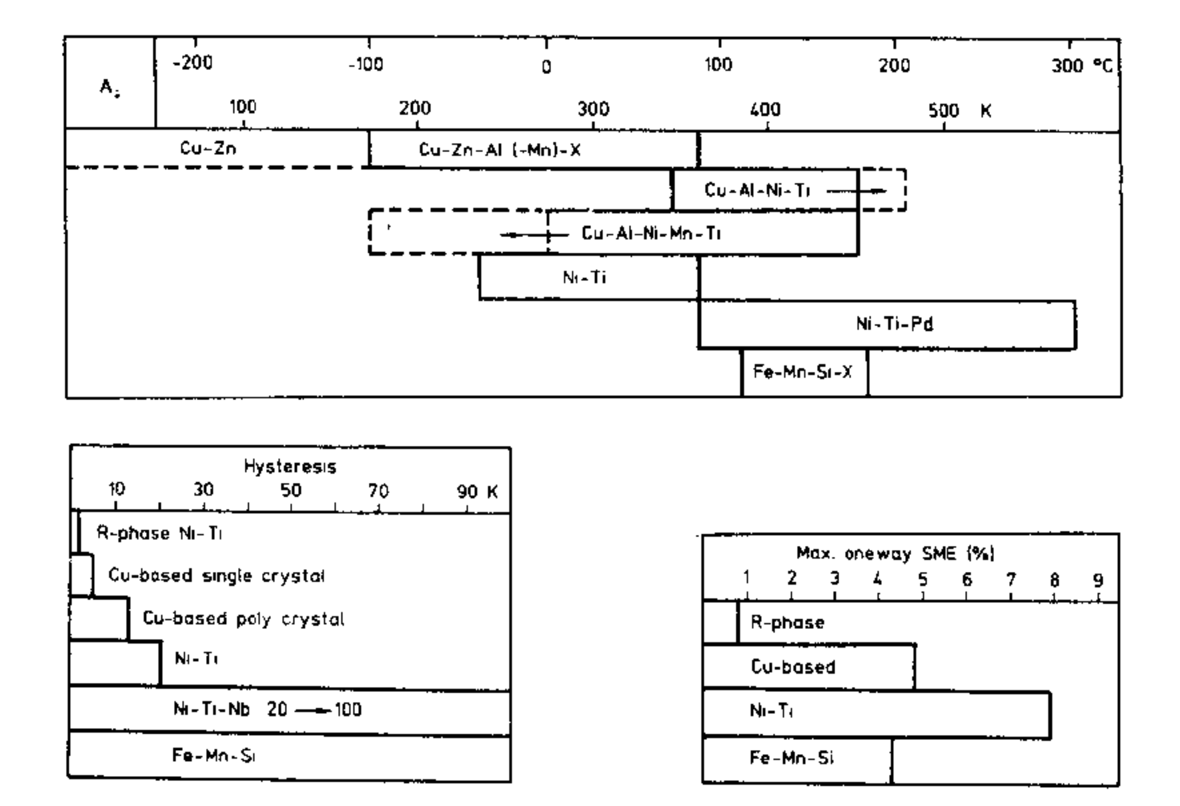


图 6-42 形状记忆合金最重要的一些性能示意图（引自 VabHumbecck，1989）

形状记忆器件的商业应用可分为四类：

1. 运动：通过在加热或冷却、或者加热和冷却过程中的自由回复而运动；

• p. 400 •

2. 应力：通过在加热或冷却、或者加热和冷却过程中的约束回复而产生；

3. 功：在力的作用下位移，例如，在一些驱动器中的情况；

4. 能量贮存：通过样品的伪弹性载荷。

形状记忆效应在一些非马氏体体系中也有报道，如在铁电陶瓷中（Kimura 等，1981），而且已经被应用于微定位元件（Lemons 和 Coldren，1978）。在微定位元件中，形状变化被归结为畴壁运动，如图 6-43 所示。

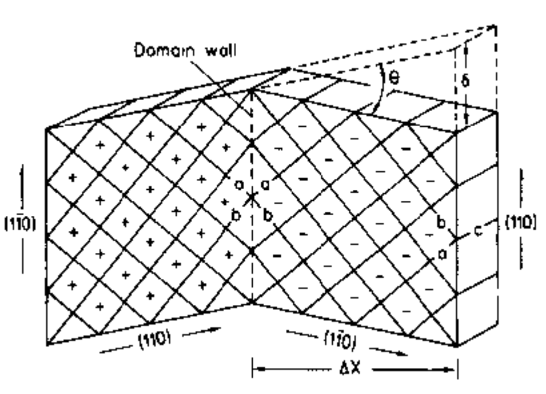


图 6-43　有关电子微定位的机制的示意描述（Lemons 和 Coldren，1978）

6.11.3　高阻尼性能

在一个伪弹性加载和卸载的循环过程中，一个由形状记忆材料制成的振动器件所呈现的滞后现象是该振动器件阻尼能力的量度，这是一个在极端应力条件下的循环，极端应力超过了应力诱发马氏体所需的临界应力。振动整个马氏体样品也显示高阻尼。一个完整的马氏体样品由大量不同晶体学取向的畴构成，其畴界是可动的。在施加应力的作用下，这些畴界运动，但是在运动过程中由于摩擦力而损耗能量。如果作用一个循环应力，这种前后的畴界运动将导致振动阻尼。把这种阻尼量与在其它一些非形状记忆效应合金中观察到的阻尼相比较，可以发现，马氏体形状记忆合金的阻尼本领是最大者之一。这些形状记忆合金被称为高阻尼材料，即所谓 HIDAMETS。

• p. 401 •

6.11.4　TRIP 效应

TRIP 是转变诱导塑性（TRansformation-Induced Plasity）的英文缩写。转变诱导塑性在一些高强度的亚稳奥氏体钢中发生，这些钢在塑性形变时显示出增强的均匀延展性。这种均匀的宏观应变（高达 100%的延伸率）伴随着形变诱导的马氏体型转变，并由围绕着那些马氏体片的塑性调节过程而产生。因此，在不可恢复方面，这种宏观应变与形状记忆合金中发生的宏观应变形成对比。

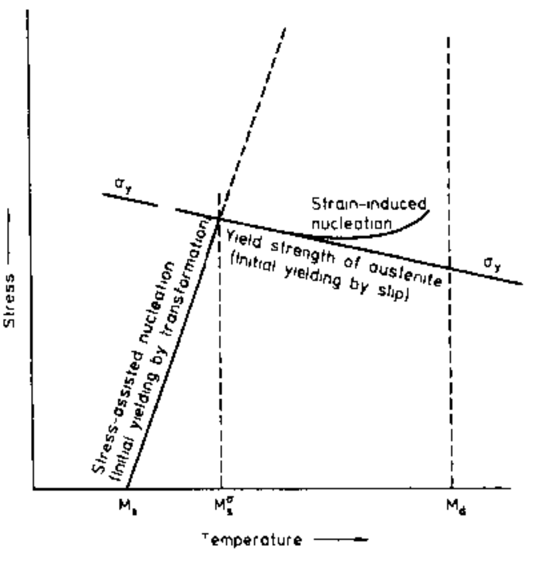
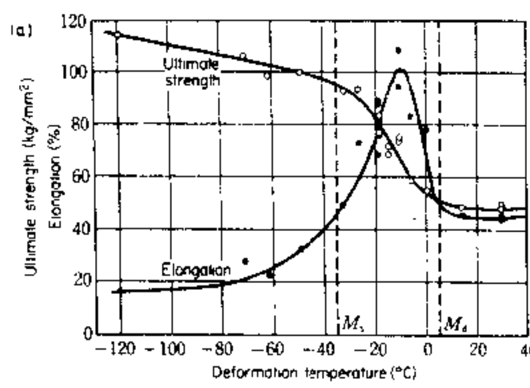


图 6-44　机械诱导形核的温度-应力图[①]，图中示出了理想化的应力辅助型和应变诱导型区域（Olson 和 Cohen，1982）

①图中 A，B，D 著者没有绘出。——译者注

Olson 和 Cohen（1982a）已经大量地研究了 TRIP，在这里采纳他们的研究方法是恰当的。他们根据马氏体片的形核位置的来源来区分了两种形变诱导转变的模式："应力辅助型"转变（stress-assisted transformation）和"应变诱导型"转变（strain-induced transformation）。每个模式能够适用的条件在图 6-44 所示的温度-应力图中标出。在略高于 M_s 点的一些温度，在同样的那些形核位置上应力辅助形核所需的应力沿线 AB 变化。在 B 点，母相中的滑移达到屈服点，由 B 点确定该转变可以单独由弹性应力诱导的最高温度 M_s^σ 点。在此温度以上，塑性流变在马氏体能够由应力诱导之前发生。一些新的应变诱导形核位置被形成，结果是影响其转变动力学。在一定的应力下这种应变诱导马氏体首先被检测到，此应力沿着曲线 BD 变化。在 D 点出现断裂，于是决定马氏体能够被力学诱导的最高温度 M_d。

• p. 402 •



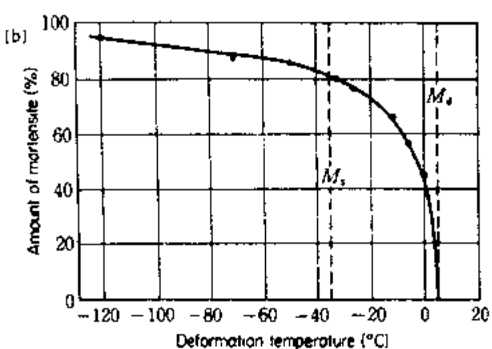


图 6-45　不同温度下拉伸测试的转变诱导塑性（Fe-29wt. %Ni-0. 26wt. %C）（Tamura 等，1969）

当转变在 M_s^σ 以下的温度发生时，塑性应变完全是由于择优马氏体变体的形成所引起的转变塑性。因此，诱导产生的马氏体的体积与应变的关系是线性关系。存在的形核位置通过作用应力的热力学贡献得到力学帮助，伴随着降低形核所需的化学驱动力。在 M_s^σ 温度以上，由于此时的应变是由母相的塑性形变和转变塑性引起的，应变与马氏体体积之间的关系变得较复杂。应变硬化和马氏体的形核增强也起关键的作用。当马氏体在拉伸过程中形成时，应变硬化变大。于是，颈缩有可能被抑制，这可解释增强的均匀延伸率。以图 6-45 为例，在 TRIP 钢的拉伸试验后测量到的马氏体的量、延伸率和极限强度与温度的函数关系，清楚地表现出增强的延伸率，特别是在 M_s^σ 和 M_d 之间的温度范围。如此大的延伸率（有时超过 200%）也能通过使 TRIP 钢样品在恒定载荷下经过转变温度的热循环处理来产生。

6.12　致谢

作者感谢 M. Ahlers，J. W. Christian，M. De Graef，R. Gotthardt，P. Haasen，H. S. Hsu，J. Ortin，K. Otsuka，J. Van Humbeeck 和 P. Wollants 在作者准备文稿的过程中所给予的支持和建议；感谢 M. Van Eylen，M. Nolmans，H. Schmid 和 K. Delaey 的帮助；感谢 Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek（比利时）所给予的经费支持（No. 2. 00. 86. 87）。作者特别感谢 A. Deruyttere 所给予的始终关注和鼓励。

6.13 参考文献

Aaronson, H. I., Reynolds, W. T. Jr. (1988), in: *Phase Transformations* '87: Lorimer, G. W. (Ed.). London: The Institute of Metals, pp. 301—308.

Ahlers, M. (1974), *Z. Metallkd.* 65, 636—642.

Ahlers, M. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 2.1—2.45.

Bain, E. C. (1924), *Trans. AIME* 70, 25.

Ball, J. M., James, R. D. (1988), in: *Phase Transformations* '87: Lorimer, G. W. (Ed.). London: The Inst. of Metals, pp. 425—426.

Barsch, G. R., Krumhansl, J. A. (1988), *Metall. Trans.* 19A, 761—775.

Bevis, M. J., Allan, P. S. (1974), *Surface and Defect Properties of Solids* 3, 93—131.

Bidaux, J. E. (1988), Ph. D. Thesis. Lausanne: EPFL.

Bilby, B. A., Frank, F. C. (1960), *Acta Metall.* 8, pp. 239—245.

Bilby, B. A., Christian, J. W. (1961), *J. Iron Steel Inst.* 197, 122—131.

Bowles, J. S. (1951), *Trans. AIME* 191, 44.

Bowles, J. S., Mackenzie, J. K. (1954), *Acta Metall.* 2. pp. 158 and 224.

Buerger, M. J. (1951), in: *Phase Transformations in Solids*: Smoluchowski et al. (Eds.). New York: Wiley.

Bullough, R., Bilby, B. A. (1956), *Proc. Phys. Soc. B*, *LXIX*, pp. 1276—1295.

Christian, J. W. (1965), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press.

Christian, J. W. (1976), *Suppl. Trans. JIM.* 17, 21—33.

Christian, J. W. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations*. Leuven: University of Leuven, pp. 5.1—5.25.

Christian, J. W. Knowles, K. M. (1982), in: *Proceedings of Solid to Solid Transformations*. New York: AIME, pp. 1185 1207.

Cohen, M. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 1.1—1.12.

Cohen, M., Olson, G. B., Clapp, P. C. (1979), in: *Proc. ICOMAT* '79. Cambridge (MA): MIT, pp. 1—11.

de Fontaine, D. (1973), in: *Phase Transitions* 1973. New York: Pergamon Press, pp. 169—178.

Delaey, L., Chandrasekaran, M., Andrade, M., Van Humbeeck, J. (1982a), in: *Proceedings of Solid to Solid Transformations*. New York: AIME, pp. 1429—1453.

Delaey, L., Gobin, P. F., Guenin, G., Warhmont, H. (1979), in: *Proc*, *ICOMAT*' '79, Cambridge (MA): MIT, pp. 400—414.

Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H., Warlimont, H. (1974), *J. Mat. Science* 9, pp. 1521, 1536 and 1545.

Delaey, L., Mukherjee, K., Chandrasekaran, M. (1982b), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 7.1—7.24.

Delaey, L., Deruyttere, A., Aernoudt, E., Roos, J. R. (1978), *MTM Internal INCRA Report*. Report 78 R1. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., KV Leuven.

Falk, F. (1982), in: *ICOMAT* '82; Editions de Physique C4, pp. 3—15.

Fujita, F. E. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 10.1—10.37.

Funakubo, H. (1987), *Shape Memory Alloys*. New York: Gordon and Breach.

Greninger, A. B., Troiano, A. R. (1949), *Metall. Trans.* 185. 590—596.

Guénin, G., Clapp, P. C. (1986), *Proc*, *ICOMAT* '86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 171—179.

Guénin, G., Gobin, P. F. (1982), in: *ICOMAT* '82: Editions de Physique C4, pp. 57—63.

Hocke, U., Warlimont, H. (1977), *J. Phys. F* 7, pp. 1145—1155.

Horikawa, H., Ichinose, S., Morii, K., Miyazaki, S., Otsuka, K. (1988), *Metall. Trans.* 19 *A*, pp. 915—923.

Hornbogen, E. (1978), *Progr. Colloid & Polymer Sci.* 64, 125—131.

Hornbogen, E. (1988), *Pract. Metall.* 25, 157—173.

Hsu, T. Q., Zhou Xiaowang (1989), *Acta Metall.* 37, 3091—3094.

Hsu, T. Y. (1985), *J. Mat. Science* 20, 23—31.

Ichinose, S., Funatsu, Y., Otsuka, K. (1985), *Acta*

Metall. 33, 1613—1620.

James, R. D. (1988), in: *Materials Instabilities in Continuum Mechanics and Related Mathematical Problems*: Ball, J. M. (Ed.). Oxford: Univ. Press, pp. 175—195.

Kajiwara, S. Kikuchi, T., Uehara, S. (1986), *Proc. ICOMAT* '86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 301—306.

Kaufman, L. (1965), in: *Physical Properties of Martensite and Bainite*: Special Report 93. London: The Iron & Steel Inst., pp. 48—52.

Kaufman, L., Cohen, M. (1958), *Progress in Metal Phys.* 7, 165—246.

Krauss, G., Marder, A. R. (1971), *Metall. Trans.* 2, 2343—2357.

Kriven, W. M. (1982), in: *Proceedings of Solid to Solid Transformations*. New York: AIME, pp. 1502—1532; and in: *International Summer Course on Martensitic Transformation*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 9.1—9.21.

Kriven, W. M. (1988), *J. Amer. Cer. Soc.* 71, 1021—1030.

Kurdjumov, G. V., Sachs, G. (1930), *Z. Phys.* 64, pp. 325—331.

Lemons, R. A., Coldren, L. A. (1978), *Rev. Sci. Instrum.* 49, 1650—1662.

Liao, K. C., Allen, C. W. (1982), in: *Solid-State Phase Transformations*: Aaronson, H. I., Laughlin, D. E., Sekerka, D. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warrendale: Met. Soc. AIME, pp. 1493—1497.

Ling, H. C., Owen, W. S. (1981), *Acta Metall.* 29, 1721—1736.

Maki, T. Tamura, I. (1987), *Proc. ICOMAT* '86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 963—978.

Massalski, T. B. (1984), *Metall. Trans.* 15A, 421—425.

Muddle, B. C. (1982), in: *Proceedings of Solid to Solid Transformations*. New York: AIME, pp. 1347—1372.

Mukherjee, K. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformation*. Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., KV Leuven, pp. 4.1—4.44.

Nakanishi, N. (1979), *Progress Mat. Science* 24, pp. 143—265.

Nakanishi, N., Nagasawa, A., Murakami, Y. (1982), in: *ICOMAT* '82: Editions de Physique C4, pp. 35—55.

Nishiyama, Z. (1934), *Sci. Rept. Tohoku Univ.* 23, pp. 325—329.

Nishiyama, Z. (1978), *Martensitic Transformations*. New York: Academic Press.

Olson, G. B., Cohen, M. (1982a), *Metall. Trans. A6.* 791—795.

Olson, G. B., Cohen, M. (1982b), in: *Solid-State Phase Transformations*: Aaronson, H. I., Laughlin, D. E., Sekerka, D. F., Wayman, C. M. (Eds.). Warrendale: Met. Soc. AIME, pp. 1145—1164.

Olson, G. B., Cohen, M. (1986), in: *Dislocations in Solids*: Nabarro, F. R. N. (Ed.). New York: Elsevier Science Publishers, pp. 295—407.

Olson, G. B., Hartman, H. (1982), *Proc. ICOMAT* '82, *J. de Physique* 43, 855—865.

Oota, A., Muller, J. (1987), *Proc. ICOMAT* '86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 1121—1126.

Ortin, J., Planes, A. (1989), *Acta Metall.* 37, 1433—1441.

Osmond, M. F. (1895), *Arts Chimiques* 94, 480.

Otsuka, K. (1986), *Proc. ICOMAT* '86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 35—42.

Otsuka, K., Shimizu, K. (1986), *Intern. Metals Review* 31, 93—114.

Patel, J. R., Cohen, M. (1953), *Acta Metall.* 1, 531—539.

Pops, H. (1970), *Metall. Trans.* 1, 251—258.

Rao, C. N. R., Rao, K. J. (1978), *Phase Transitions in Solids*. New York: McGraw-Hill.

Roitburd, A. L. (1988), in: *Phase Transformations* '87: Lorimer, G. W. (Ed.). Institute of Metals, pp. 414—418.

Rühle, M., Kriven, S. (1982), *Proc. Phase Transf. Confer.* AIME, pp. 1569—1573.

Saburi, T., Nenno. S. (1987), *Proc. ICOMAT*, 86. Sendai: Japanese Institute of Metals, pp. 671—678.

Salzbrenner, R. J., Cohen, M. (1979), *Acta Metall.* 27, 739—748.

Schetky McDonald, L. (1979), *Scientific American* 241, 74—82.

Schroeder, T. A., Wayman, C. M. (1977), *Acta Metall.* 25, 1375—1391.

Shapiro, S. M. (1981), *Metall. Trans.* 12A, 567—573.

Shibata, M., Ono, K. (1975), *Acta Metall.* 23, 587—593.

Shibata, M., Ono, K. (1977), *Acta Metall.* 25, 35—42.

Shimizu, K., Kakeshita, T. (1989), *ISIJ Internat.* 2, 97-116.

Sikka, S. K., Vohra, Y. K., Chidambaram, R. (1982), *Progress in Mat. Science* 27, pp. 245—310.

Tamura, I., Maki, T., Hato, H., Aburai, K. (1969), *J. Jpn. Inst. Met.* 33, 1383—1394.

Tas, H., Delaey, L., Deruyttere, A. (1973), *Metall. Trans.* 4, 2833—2845.

Thadhani, N. N., Meyers, M. A. (1986), *Progress in Mat. Science* 30, 1—37.

Vallade, M. (1982), in: *International Summer Course on Martensitic Transformations.* Leuven: Dep. Met. & Mat. Eng., K V Leuven, pp. 3.1—3.20.

Van Humbeeck, J. (1989), Dep. Met. & Mat. Eng., University of Leuven, Leuven, unpublished.

Van Tendeloo, G. (1989), University of Antwerp, Antwerp, unpublished.

Verma, A. R., Krishna, P. (1966), *Polymorphism and polytypism.* New York: Wiley.

Vintaikin, E. Z., Litvin, D. F., Udovenko, V. A., Schcherebinskij, G. V. (1979), in: *Proc. of ICOMAT '79.* Cambridge: MIT-Press, pp. 673—678.

Wadhawan, V. K. (1982), *Phase Transitions* 3, 3—103.

Wayman, C. M. (1964), *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations.* New York: MacMillan Comp.

Wayman, C. M. (1983), in: *Physical metallurgy*: Cahn, R. W., Haasen, P. (Eds.). New York: Elsevier. Scientific Publishers, pp. 1031—1074.

Wayman, C. M. (1987), *Proc. ICOMAT '86, Sendai*: Japanese Institute of Metals, pp. 645—652.

Warlimont, H. (1989), Vacuumschmelze GmbH, D-6450 Hanau.

Warlimont, H., Delaey, L. (1974), *Progress in Mat. Science* 18, pp. 1—154.

Wechsler, M. S., Lieberman, D. S., Renard, T. A. (1953), *Trans. AIME* 197, pp. 1503—1517.

Williams, J. C., Thompson, A. W. (1981), in: *Metallurgical Treatises.* Tien, J. K., Elliott, J. F. (Eds.). Warrendale: Met. Soc. AIME, pp. 487—504.

Wollants, P., De Bonte, M., Roos, J. R. (1979), *Z. Metallkd.* 70, pp. 113—117.

关于马氏体转变的国际会议论文集

"Physical Properties of Martensite and Bainite" (1965), Special Report 93. London: The Iron and Steel Institute.

"Shape Memory Effects in Alloys" (1975), Perkins, J. (Ed.). New York: Plenum Press.

"New Aspects of Martensitic Transformations" (1976), Suppl. to *Trans. Jap. Inst. Met.* 17.

"Martensitic Transformations ICOMAT '77" (1978), Kiev: Academy of Science.

"International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT '79" (1979), Cambridge (MA): Dep. of Mat. Science and Techn., M. I. T.

"International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT '82" (1982), Delaey, L., Chandrasekaran, M. (Eds.), *Journal de Physique* 43, Conf C-4.

"International Conference on Shape Memory Alloys" (1986), Youyi Chu, Hsu, T. Y., Ko, T. (Eds.). Beijing: China Academic Publishers.

"International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT '86" (1987), Tamura, I. (Eds.). Sendai: The Japan Inst. of Metals.

"The Martensitic Transformation in Science and Technology" (1989), Hornbogen, E., Jost, N. (Eds.). Oberursel: DGM-Informationsgesellschaft Verlag.

"Shape Memory Materials" (1989), Otsuka, K., Shimizu, K. (Eds.), Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, vol. 9. Pittsburgh: Mat. Research Soc.

"International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT '89" (1990), Morton, A. J., Dunne, B., Kelly, P. M., Kennon, N. (Eds.) to be published.

7 失 稳 分 解

Kurt Binder

Instıtut fuer Physik，Johannes Gutenberg-Universitaet Mainz，Mainz，Federal Republic of Germany

（刘俊明译　雷新亚校）

目　录

符号与缩语表

a	晶格间距

符号	含义
A，B，…	化学组元符号
$a(t)$	结构弛豫变量
A、B	朗道展开系数或其它常数符号
a_0、…、a_3	常数
$\hat{B}$	序参数临界振幅
$C(x)$，c_i	局域浓度，位置 i 处浓度
$\hat{C}$	散射函数临界振幅
C_{B}^{s}，C_{sp} (T)	失稳曲线处浓度
C_{coex}	共存曲线处浓度
$\overline{C}$	平均浓度
C_{crit}	临界浓度
d	空间维数
D_0	扩散常数
D_2	第二声阻尼系数
D_t	痕量扩散系数
e	电子电荷
E_{act}	激活能
F	热力学自由能
ΔF	自由能函数
ΔF^*	成核自由能垒
F_{MF}^*	成核势垒的平均场结果
f_0	大约为一的参数或普适常数
f_{cg}	自由能密度（粗化晶粒）
f_D	德拜函数
g	冷却速率
H	哈密顿量
h'	普朗克常量
$\boldsymbol{J}$	浓度流密度
J	Ising 模型的交互作用强度
K	弹性模量
$\boldsymbol{k}$	波矢
k_B	玻尔兹曼常量
k_c	Cahn 理论的临界波数
k_F	费米球半径
k_m	最大生长波数
L	粗晶粒化单元的长度
l	集团原子数
L	刘维算子

M　迁移率

m_{eff}　电子有效质量

N　聚合物链长

N　每 cm^3 的原子数

n_L　一个含 L 个原子的集团浓度

$P_L(M)$　磁化分布函数

q　标度后的波数

Q_B　超结构布拉格点

r　有效交互作用程

r　晶粒半径

$\langle R^2 \rangle$　聚合物链的首尾均方距离

$\langle R^2_{gyr} \rangle$　聚合物链的回转半径

$R(k)$　速率因子

r_0　唯象系数

$S(\boldsymbol{k},t)$　等时结构函数

$s(\boldsymbol{x},t)$　熵密度

$\tilde{S}$　标度结构因子

T　温度

t　时间

T_0　$t=0$ 时急冷开始温度

$T_{\alpha\beta}$　Oseen 张量（组元）

T_c　临界温度

T_i，T_f　最初和最后温度

T_t　三临界点

u　朗道展开的唯象系数

u_2　第二声速

V　体积

$W(l, l')$　集团反应矩阵

W_A，W_B　元素 A，B 的时间常数

x　Lifshitz-Slyozov 指数

$\boldsymbol{x}$　位置矢量

x，y，z　空间坐标

X_A，X_B　A，B 型聚合物链的聚合度

$\mathfrak{z}$　标度变量

Z-$A\%$，Z-$B\%$　组元 A，B 的原子序数

α　唯象耦合常数

β　序参数的临界指数

γ　结构因子的临界指数

γ	唯象系数
Γ, γ	速率因子
η	粘度
η_T	随机力
θ	溶液中聚合物具有理想行为的温度
κ	描述库仑交互作用镜像的因子
λ	波长
λ_c	Cahn 理论的临界波长
Λ	广义 Onsager 系数
μ	化学势差
μ	弹性模量
ν	相关长度临界指数
ξ	界面宽度，相关长度
$\hat{\xi}$	相关长度临界振幅
ξ_{coex}	共存曲线处相关长度
ρ_1, ρ_2, …	概率分布
σ	聚合物亚单胞长度
σ_{ij}	弹性应力张量
τ	标度化坐标（时间）
τ	时间常数
φ	对交互作用能
Φ	体积分数
Φ_c	临界点处体积分数
χ	Flory-Huggins 参数
χ_s	失稳曲线处 Flory-Huggins 参数
χ_n^{-1}	唯象系数
Ψ	复序参数
ABV	组元 A 组元 B 空位模型
CHC	Cahn-Hilliard-Cook 方法
ESA	欧洲空间协会
LBM	Langer-Baron-Miller 方法
LSW	Lifshitz-Slyozov-Wagner 方法
m	（指数）最大值
MF	平均场
p	（指数）极化

7.1 引　言

· p. 409 ·

本章讨论材料中的相变动力学，产生相变的原因是将材料置于一热力学不稳定的初始态［例如，快速冷却（急冷），偶尔也快速加热；对流体而言也可以通过快速压力变化来实现］。一般来说（Gunton 等，1983；Binder，1984a，1987a，1989；Wagner 和 Kampmann，1990）在匀相材料中相变可以按两种不同机制产生，它们对应于两类不同的统计涨落，分别称之为“同质涨落”和“异质涨落”。图 7-1 以两相混合物为例定性地说明了这两类涨落，所考虑的变量是局域浓度变量 $c(\boldsymbol{x})$。这里“局域”不是说一个点阵位置 i（就晶态而言），那样的话相关浓度变量 c_i 只可能取两个值：对一 AB 混合物，如果这一位置为 B 原子所占，$c_i=1$，如果为 A 原子所占，$c_i=0$。所以，这里我们所感兴趣的是通过“粗晶粒化”处理得到一尺寸为 L^3 单元的平均浓度场（如果考虑二维层则单元尺寸为 L^2）

$$c(\boldsymbol{x}) = L^{-3}\sum_{i\in \text{cell}} c_i \tag{7-1}$$

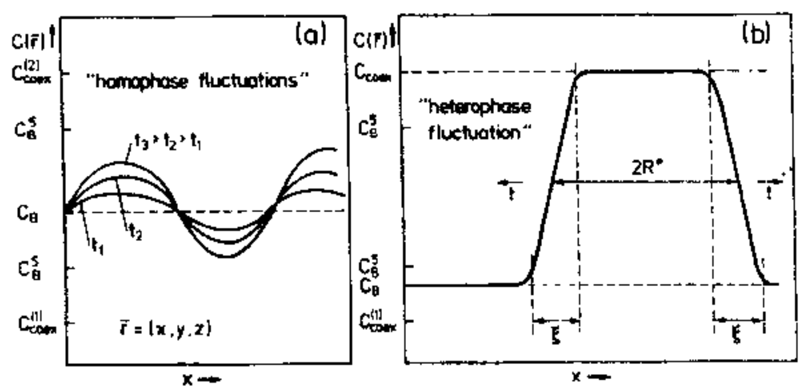


图 7-1　浓度为 c_B 的二元混合物 AB 中两相区内不稳定热力学涨落的示意图，当体系位于（a）失稳曲线两分支 c_B^s 内的非稳态区内，（b）失稳曲线 c_B^s 和共存曲线 $c_{\text{coex}}^{(1)}$ 内的介稳态区内。急冷之后某一时间 t 时空间点 $\boldsymbol{r}=(x, y, z)$ 处的局域浓度 $c(\boldsymbol{r})$ 随空间坐标示意图。情况（a），给出了三个不同时间 t_1、t_2 和 t_3 时的浓度变量。图（b）示出临界微粒的截面象，其直径用 $2R^*$ 表示，界面层宽度用 ξ 表示。注意到微粒的成分包只有在混合物的“过饱和度”很弱时才会在微粒中心处达到共存曲线的另一分支 $c_{\text{coex}}^{(2)}$，这里 $c_B - c_{\text{coex}}^{(1)} \ll c_B^s - c_B$，$R^* \gg \xi$；为清楚起见，图中所画并非按比例进行（Binder，1981）

· p. 410 ·

式中，$\boldsymbol{x}$ 为对 c_i 取平均的单元质心位置。所定义的中间长度 L 必须比点阵间距大，因为只有单元含有很多个点阵位置，图 7-1 所设定的连续性描述才能够得到保证。另一方面，L 又必须小于我们打算考虑的涨落长度，即图 7-1（a）所示的浓度波波长，或者 L 必须小于图 7-1（b）所示的新相微粒与其基相的界面宽度。后面我们将看到，这样一个中间长度 L 的存在严重地限制了本章提出的理论概念在定量意义上的有效性（也参见 Binder，

1990）。本章将只限于讨论图 7-1（a）所示一类过程的机制，其中热力学不稳定的初始态在急冷之后随时间推移非局域长波小振幅统计涨落的振幅将自发长大。对二元混合物，这一机制称之为失稳分解（Cahn，1961，1965，1966，1968）；相关涨落因而可看作是"浓度波"的波包，图 7-1a 所示即为那样一个浓度波。正如下面所要讲的，这一机制并不是在混合物相图整个两相共存区都会发生，而只存在与其中一很小区域，其边界即为失稳线（Cahn 和 Hilliard，1958，1959）。在失稳线 $c_s^{(1)}$ 和共存线 $c_{coex}^{(1)}$ 之间（或者在失稳线另一分支和 $c_{coex}^{(1)}$ 之间）是微粒成核和长大机制［图 7-1（b）］。后一机制已在本卷的其它章节进行过详细讨论（Wagner 和 Kampmann，1990）。除了这些由自发热涨落触发的相变机制之外，还必须考虑异质成核过程（Zettlemoyer，1969）；在固体内各不均匀处，如晶界、位错、外表面，或者替代型或间隙型杂质及其集团处，或许在急冷之前已经形成新相的微畴，至少在这些地方已经为新相形成提供了优越的条件。这些异质相变机制一般理论处理很难不涉及对具体缺陷本质的讨论。本章我们不讨论这些问题，而是重点强调非稳定但接近理想态（即无缺陷的）系统中热涨落主导相变的自发长大。虽然大多数讨论针对二元混合物，但常常有可能推广到三元体系。

二元或三元混合物相分离并不是出现统计涨落自发长大相变的唯一例子。例如考虑合金 AB，其在热平衡时发生有序无序转变，从两种原子 A 和 B 随机分布在所占点阵上这样一种无序态转变成 A 和 B 原子优先占据亚点阵位置这样一种有序态（如 β-CuZn，Cu_3Au，CuAu，Fe_3Al 和 FeAl）。如果将那样一种合金由无序态区域淬入平衡条件下应为有序的区域，不稳定的无序初态也将通过涨落的自发长大而消失。这种情况与图 7-1（a）的区别在于正在生长的浓度波波长不大，而是与超结构点阵参数重合。不过，这种失稳有序化现象的理论处理（DeFontaine，1979）与失稳分解理论很相似，在本章中也将予以讨论，本章将着重理论方面的讨论（从实验学家角度对这一问题的全面处理请参见 Wagner 和 Kampmann，1990）。

• p. 411 •

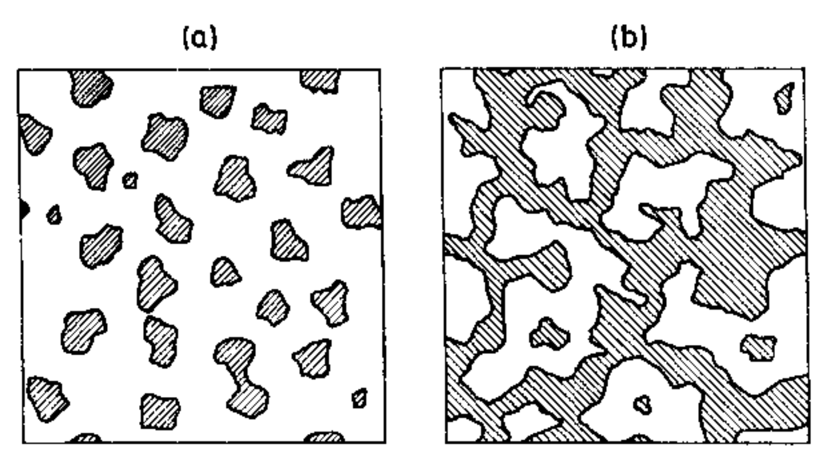


图 7-2　浓度低于渗流阈值（a）和高于渗流阈值（b）时二维系统相分离的示意性"快拍图样"

材料应用的基本概念之一是理解相分离后期形成的沉淀相显微组织。这一显微组织的主要特征之一涉及其形貌：少数相或者形成相互完全分离的致密小岛，或者形成互联的无规网状结构（图 7-2）。很明显，存在某一临界体积分数，称之为渗流阈值，此时开

始出现互联网结构（Stauffer，1985）。人们常常假设那些相互完全分离的小岛状形貌是成核长大的结果，而渗流形貌则是失稳曲线的标志。但是，这样的判断是错误的，本章将给予详细讨论：失稳曲线最多对初始均匀态有意义，它只控制相分离早期初始阶段；在后期发生的是具有一般意义的粗化行为（其对缺陷十分敏感!），而无论形貌是否互联。因为与此紧密相关的一般性粗化行为在流体混合物中也会发生，而且在这类系统中这一现象能得到较充分的研究，所以本章我们也将讨论流体混合物中的相分离、而且，"聚合物合金"可以通过急冷流体聚合混合物而得到，它们在将来或许会成为实际很重要的一类材料。

7.2 一般概念

7.2.1 二元混合物的唯象热力学和相分离动力学的基本思路

我们首先考虑通过瞬时从初始温度 T_0 急冷至终态温度 T 导致的相变动力学（这种理想化的无限快冷却假设在 7.2.7 节的处理中将会放宽）。像这样通过外部参数突然变化导致相变最简单的例子就是发生在临界温度 T_c（$T<T_c<T_0$）处的有序无序转变［图 7-3（a）］。最初无序的系统是非稳定的，小的有序畴会立即形成。急冷后经历时间 t，这些畴的序参量一定会达到其平衡值（$\pm\Psi$），畴最终一定会长大到宏观尺寸。

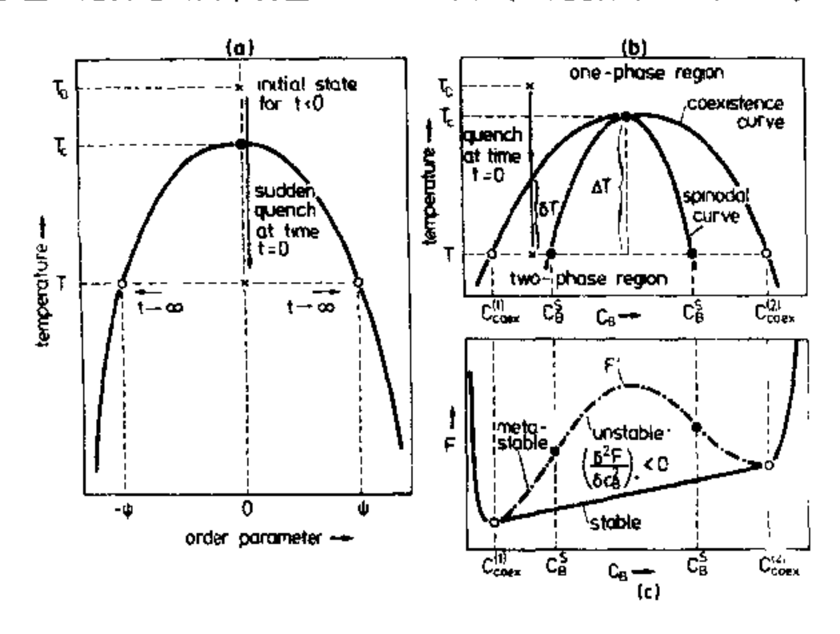


图 7-3 （a）假设两重有序态时（用序参量的正负号来描述）二级相变的序参量 Ψ 与温度的关系。图中标明了急冷实验进程。（b）二元混合物的温度浓度相图，其混溶隙止于相分离的临界点（T_c，c_B^{crit}）。图中同样标明了急冷实验进程，同时标明了起于共存曲线和临界点的急冷距离（δT 和 ΔT）。（c）温度 T 时自由能对成份的关系（示意图）［进一步的说明见正文（Binder，1981）］

换一种方式，我们考虑一具有混溶隙的固态或液态混合物 AB［图 7-3（b）］。在时间 $t=0$ 时将系统从单相区内一平衡态淬人共存曲线之下将导致相分离；达到热平衡时，浓

度为 $c_{coex}^{(1)}$ 和 $c_{coex}^{(2)}$ 的两相宏观区域保持共存。

• p. 412 •

当然，也会出现有序化过程和相分离过程同时发生的相变［如图 7-3（a）所示］；考虑到我们只注重这些过程的基本概念，故这里将不讨论这些更复杂的现象，但是 7.3.1 节中我们还会回到这一问题上来。

图 7-3（a）和（b）所示过程的动力学基本概念包含有将热力学自由能 F 的概念推广到非平衡系统的思想（Gunton 等，1983；Binder，1987a）。在富 A 合金单相区内，F 首先因为混合熵的增加将随 B 原子浓度 c_B 的增加而下降。同理，在富 B 单相区 F 随 A 原子浓度 $c_A = 1 - c_B$ 的增加而下降。在平衡两相共存区，F 随成份线性变化，这反映了两共存相（浓度为 $c_{coex}^{(1)}$ 和 $c_{coex}^{(2)}$）的量服从杠杆规则随 c_B 线性变化。

平均场理论（Gunton 等，1983；Binder，1987a）提出也可以引入自由能 $F' \geqslant F$ 来描述两相区内的单相态。因为 F' 在 $c_{coes}^{(1)}$ 和 $c_{coes}^{(2)}$ 处必须与 F 重合，不可避免会出现双势阱结构，如图 7-3c 中的点花线所示。对这一假想的自由能 F'（还能够进行进一步的划分：$(\partial^2 F'/\partial c_B^2)_T > 0$ 的态称之为介稳态，$(\partial^2 F'/\partial c_B^2)_T < 0$ 的态称之为非稳态。在 (T, c_B) 面的拐点：

$$(\partial^2 F'/\partial c_B^2)_T \tag{7-2}$$

• p. 413 •

定义了失稳曲线 $c = c_B^s(T)$。这样的区分现在可与图 7-1 所示的两种转变机制相联系；失稳曲线的两分支之间区域是非稳定的，长波涨落会自发长大而不是衰减。在后期所产生的非均匀浓度分布将开始粗化。在介稳态区域，系统对很小的（小振幅）涨落是稳定的，要开始转变必须形成局域大振幅的涨落（新相的“微粒”）。

如下所述，这一思想意味着在失稳曲线处出现动力学转变机制的奇异转变。然而，这种失稳奇异性确实只是过于简化的理论处理所致的人为现象：除非是无限弱和无限长程力作用这一非常特定的极限情况，这时平均场理论才是正确的（Penrose 和 Lebowitz，1971；Lebowitz 和 Penrose，1966；Binder，1984b），否则从成核机制向失稳分解机制转变将完全是渐进式的（Binder 等，1978）。正如在 7.2.5 节中将详细讨论到的，事实上无法明确地定义失稳曲线。在这一点上，我们会记得“弱的非局域长波涨落”并不能用原子浓度变量 c_i 来表述，因为它从点阵一位置到下一位置的振幅变化很大很快（$c_i = 0$ 到 $c_i = 1$！），所以只能期望引入粗晶粒化浓度场 $c(\boldsymbol{r})$，即式（7-1）。

• p. 414 •

两相区内“均匀”态的自由能 F' 依赖于长度量 L，短波长浓度涨落是对尺度为 L 的区域积分所得（图 7-4）。这种“粗晶粒化”的自由能密度 f_{cg} 与单相区内的真实自由能密度 f 并非完全相同，因为波长超过 L 的浓度变量对 f 有贡献但却被排除在 f_{cg} 之外。不过，第一，这种差别尚小，其次，在单相区内我们可以考虑 $L \to \infty$ 的极限情况，故 f_{cg} 均衡趋向 f。然而，在两相区内就不可能是这样了，因为只有在 $L \leqslant \xi$，即界面宽度时，f_{cg} 描述的才是均匀态自由能密度；在 $L \gg \xi$ 时，对 f_{cg} 作出主要贡献的态在局域长度上已经发生相分离，因而在 $L \to \infty$ 时 f_{cg} 将均匀地趋于与双共切线重合。因此，并没有确定唯一的方法来计算失稳曲线；还要记住能够很容易地给出失稳曲线的平均场理论并不能精确描述真实系统。与此类似，从实验数据推出失稳曲线的外推步骤也有相关不确定性，这在 7.2.5 节中还要讨论。

有鉴于此，上述意义上的粗晶粒化处理意味着将所谓的自由能函数 $\Delta\mathscr{F}\{c(\boldsymbol{x})\}$ 来代替二元混合物的微观哈密顿量 $\mathscr{H}\{c_i\}$。例如，这一哈密顿量可以是标准 Ising 型对间相互作用模型（Binder，1986；De Fontaine，1979）

$$\mathscr{H}\{c_i\}=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\{\varphi_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)c_ic_j+\varphi_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)[c_i(1-c_j)+c_j(1-c_i)]+$$
$$\varphi_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)(1-c_i)(1-c_j)\} \tag{7-3}$$

这里 φ 为原子对间交互作用能。

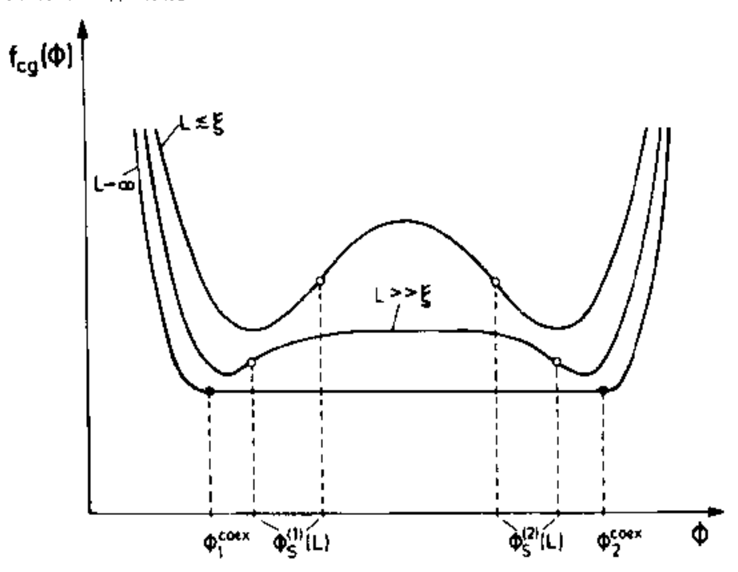


图 7-4　Ising 模型中 $f(\phi_{coex}^{(1)})=f(\phi_{coex}^{(2)})$ 的“对称”情形，在从 ϕ_1^{coex} 向 ϕ_2^{coex} 的一级转变过程中粗晶粒化自由能密度 $f_{cg}(\phi)$ 作为序参量 $\phi=(c-c_{crit})/c_{crit}$的函数示意图。由 $f_{cg}(\phi)$ 的拐点所定义的失稳线 $\phi_s^{(1,2)}(L)$ 明显依赖于粗晶粒化长度 L（ξ：界面宽度）（Binder，1987a）

按式（7-1）所示那样进行粗晶粒化处理后，预料 $\mathscr{H}\{c_i\}/k_BT$ 可以由下式代替：

$$\frac{\Delta\mathscr{F}\{c(\boldsymbol{x})\}}{k_BT}=\int d^dx\{f_{cg}[c(\boldsymbol{x})]/k_BT+\frac{1}{2}\boldsymbol{r}^2[\nabla c(\boldsymbol{x})]^2\} \tag{7-4}$$

式中，d 是系统空间维数，r 为式（7-3）中的有效交互作用范围：

$$\boldsymbol{r}^2=\frac{\sum_j(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)^2[\varphi_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+\varphi_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-2\varphi_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]}{2d\sum_j[\varphi_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+\varphi_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-2\varphi_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)]} \tag{7-5}$$

式（7-4）中的项 $\frac{1}{2}r^2[\nabla c]^2$ 表示非均匀浓度分布所需的自由能。这里针对固定浓度场 $\{c(\boldsymbol{x})\}$ 而在 $\{c_i\}$ 中沿约束性轨迹由式（7-3）和（7-1）求出粗晶粒化自由能密度 $f_{cg}(c)$ 实际上是很困难的；只是 $f_{cg}(c)$ 的行为与二元混合物系统自由能的下列平均场理论结果定性上应相似：

$$\frac{1}{k_BT}f_{MF}(c)=c\ln c+(1-c)\ln(1-c)+2\frac{T_c^{MF}}{T}c(1-c) \tag{7-6}$$

这里

$$k_BT_c^{MF}=\sum_j[\varphi_{AA}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)+\varphi_{BB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)-2\varphi_{AB}(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)] \tag{7-7}$$

在 T_c^{MF} 附近 $f_{MC}(c)$ 可以按朗道方式展开

$$f_{\mathrm{MF}}(c)=f_0+A(c-c_{\mathrm{crit}})^2+B(c-c_{\mathrm{crit}})^4+\cdots \tag{7-8}$$

式中，当 $T<T_c^{\mathrm{MF}}$ 时，有 $A\sim(T/T_c^{\mathrm{MF}}-1)<0$ 和 $B>0$。众所周知，实际临界温度并非与平均场结果重合。所以通常假设出现在实际粗晶粒化自由能 $f_{\mathrm{cg}}(c)$ 中的参数不取平均场参数 A，B，…，而是取那些由于短波长涨落而被“重整化”了的参数，而且式（7-5）中的 r 也许会被修正。因此，$f_{\mathrm{cg}}(c)$ 和 r 并非由微观模型如式（7-3）来计算，而是当作粗晶粒化理论的唯象输入参数，以同实验结果相拟合。

• p. 415 •

7.2.2 Cahn-Hilliard-Cook 非线性扩散方程

由于体积为 V 的体系中平均浓度

$$\bar{c}=(1/V)\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\cdot c(\boldsymbol{x},t) \tag{7-9}$$

保持守恒，与时间相关的浓度场 $c(\boldsymbol{x},t)$ 须满足连续性方程

$$\frac{\partial c(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x},t)=0 \tag{7-10}$$

式中，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x},t)$ 为浓度流密度。按照标准非平衡热力学（de Groot 和 Mazur，1962），$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x},t)$ 假定与局域化学势差 $\mu(\boldsymbol{x},t)$ 成正比

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x},t)=-M\nabla\mu(\boldsymbol{x},t) \tag{7-11}$$

式中，M 为迁移率，在下面会进一步讨论。

在热平衡条件下化学势差为自由能 $F(c,T)$ 的偏导数

$$\mu=(\partial F/\partial c)_{\mathrm{T}} \tag{7-12}$$

注意到两相共存这一条件，化学势差恒等式

$$\mu_1=(\partial F/\partial c)_{\mathrm{T}}\big|_{c_{\mathrm{coex}}^{(1)}}=\mu_2=(\partial F/\partial c)_{\mathrm{T}}\big|_{c_{\mathrm{coex}}^{(2)}}$$

就是图 7-3（c）所示双正切构造的物理本质。将 $\mu(\boldsymbol{x},t)$ 定义为式（7-4）表述的自由能函数 $\Delta\mathscr{F}$ 的多重导数

$$\mu(\boldsymbol{x},t)\equiv\delta(\Delta\mathscr{F}\{c(\boldsymbol{x},t)\})/\delta c(\boldsymbol{x},t) \tag{7-13}$$

则式（7-12）就可以扩展到远离平衡的非均匀非静态情况，此时 $c(\boldsymbol{x},t)$ 和 $\mu(\boldsymbol{x},t)$ 已是空间和时间的函数。将式（7-14）代入式（7-13）得到

$$\mu(\boldsymbol{x},t)=(\partial f_{\mathrm{cg}}/\partial c)_{\mathrm{T}}-r^2k_{\mathrm{B}}T\cdot\nabla^2c(\boldsymbol{x},t)$$

将其代入连续性方程式（7-10）我们就得到 Cahn-Hilliard 非线性扩散方程（Cahn，1961）

$$\frac{\partial c(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=M\nabla^2\cdot\left\{\left(\frac{\partial f_{\mathrm{cg}}[c(\boldsymbol{x},t)]}{\partial c}\right)_{\mathrm{T}}-r^2k_{\mathrm{B}}T\nabla^2c(\boldsymbol{x},t)\right\} \tag{7-14}$$

本方程一个很明显的缺陷就是其完全确定性特征，这意味着随机统计涨落被完全弃之不顾（除开作为初始状态的涨落，它对应于急冷开始时温度为 T_0 的状态）。根据 Cook（1970）的处理，这一缺陷可以通过在式（7-14）中附加一随机力项 $\eta_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{x},t)$ 来弥补

$$\frac{\partial c(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=M\nabla^2\cdot\left\{\left(\frac{\partial f_{\mathrm{cg}}[c(\boldsymbol{x},t)]}{\partial c}\right)_{\mathrm{T}}-r^2k_{\mathrm{B}}T\nabla^2c(\boldsymbol{x},t)\right\}+\eta_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{x},t) \tag{7-15}$$

这里 $\eta_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{x},t)$ 假定为具有 δ 相关性的高斯型噪声，其均平方振幅 $\langle\eta_{\mathrm{T}}^2\rangle_{\mathrm{T}}$ 可通过涨落耗散关系与迁移率 M 相联系

$$\langle \eta_T(\boldsymbol{x},t)\eta_T(\boldsymbol{x}',t')\rangle_T = \langle \eta_T^2\rangle_T \nabla^2\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\delta(t-t') \tag{7-16}$$

$$\langle \eta_T^2\rangle_T = 2k_B TM \tag{7-17}$$

式（7-15）到式（7-17）是本节主要结果，以下所有更深入的处理都由此出发。这里我们再强调一下所作的主要假设，无论其是明确的还是模糊不定的：

• p. 416 •

(i) 忽略了固体点阵各向异性效应。在晶态固体中共存的富 A 和富 B 相界面自由能依赖于界面的取向；仅在 $T\to T_c$ 极限情况下界面自由能才是各向同性的（Wortis，1985）。在临界区之外式（7-15）的各向同性形式只适用于各向同性非晶固体的相分离。

(ii)理论假定了局域浓度场是唯一的缓慢弛豫变量，急冷后其动力学需要给予明确考虑，而其它所有变量都假定在瞬时即达到平衡。当然在考虑流体相分离时这一假设不真实，此时需要考虑水力学变量的耦合和由此产生的长程水力学交互作用（Kawasaki 和 Ohta，1978）。不过，在固体中也会有其它缓变量存在，特别是在玻璃转变点附近（对非晶固体）或其它相变点附近时更是如此。只有在极端简化的情况下才可能对存在其它缓慢弛豫结构变量耦合的失稳分解过程进行理论处理（Binder 等，1986）。

(iii) 已假定了所处理的空间浓度变化很小，即式（7-4）中与最低阶梯度项 $[\nabla c(\boldsymbol{x})]^2$ 相比高阶项 $[\nabla^2 c(\boldsymbol{x})]^2$（及更高阶项）可以忽略。在相分离临界点附近这一假定是对的，此时界面宽度较之原子间距大得多，而在一般情况下这一假定是不对的。

(iv) 在导出式（7-14）和（7-15）时忽略了迁移率 M 与浓度的关系。我们再一次确认在 T_c 附近这一近似是对的，因为此时浓度变化的相对尺度很小（$(c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)})/c_{crit}\ll 1$），但是一般情况下这一近似是不正确的。

(v) 将固体当作连续性介质描述［式（7-1）和（7-4）］要求粗晶粒化处理所及尺度比点阵间距大得多而又要小于 ξ，这一要求再一次使得所给出的理论只有在临界区域才有效。可是，另一方面，众所周知涨落和非线性现象总是导致平均场理论在临界点附近失效，进而出现反常的临界现象（Stanley，1971；Binder，1990）。我们将看到（7.2.5 节和 7.2.6 节），这也限制了本理论的应用。

7.2.3 失稳分解的线性理论

令人失望的是看来失稳分解理论基本方程（式(7-15)）只适用于非常有限的情形，然而更糟糕的事实是这一方程完全没有解析解，而且利用大型计算机模拟不遗余力地进行数值计算的工作还只是刚刚开始，这些工作却都是否定式（7-15）的（Meakin 等，1983；Petschek 和 Metiu，1985；Milchev 等，1988；Gawlinski 等，1989；Rogers 等，1988；Toral 等，1988；Oono 和 Puri，1988；Puri 和 Oono，1988）。在 7.2.6 节中我们将会再回到这些数值计算工作上来，并且将讨论直接根据微观汉密尔顿，即式（7-3）所进行的 Monte Carlo 模拟研究，这些研究是上述数值工作的补充（Bortz 等，1974；Marro 等，1975；Rao 等，1976；Sur 等，1977；Binder 等，1979；Marro 等，1979；Lebowitz 等，1982；Fratzl 等，1983；Heermann，1984a，b，1985；Amar 等，1988）。这里，我们暂且回到下列假定上来，这一假定是在相分离早期涨落

• p. 417 •

$$\delta c(\boldsymbol{x},t)\equiv c(\boldsymbol{x},t)-\bar{c}$$

于整个系统内都很小。因为 L 不能取任意大的值，下面将看到，这一假定并非那么正确（参见 7.2.5 和 7.2.6 节），然而对它进行研究还是有价值的！

在此假定下，我们对式（7-15）中的 δc（$\boldsymbol{x}$，t）作线性化处理（如果忽略热噪声，就是式（7-14））。这时，式（7-14）变为

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta c(\boldsymbol{x},t)=M\nabla^2\left\{\left(\frac{\partial^2 f_{cg}(c)}{\partial c^2}\right)_{T,\bar{c}}-r^2k_BT\nabla^2\right\}\delta c(\boldsymbol{x},t) \tag{7-18}$$

引入傅里叶变换

$$\delta c_k(t)\equiv\int d^dx\cdot\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})\delta c(\boldsymbol{x},t) \tag{7-19}$$

就可以求得式（7-18）具有简单的指数弛豫解

$$\delta c_k(t)=\delta c_k(0)\cdot\exp[R(\boldsymbol{k})t] \tag{7-20}$$

其中速率因子 $R(\boldsymbol{k})$为

$$R(\boldsymbol{k})\equiv-Mk^2[(\partial^2 f_{cg}/\partial c^2)_{T,\bar{c}}+r^2k_BTk^2] \tag{7-21}$$

淬火后时间 t 时的等时结构因子 S（$\boldsymbol{k}$，t）为

$$S(\boldsymbol{k},t)\equiv\langle\delta c_{-k}(t)\delta c_k(t)\rangle_T \tag{7-22}$$

也具有简单的指数弛豫解，这里 $\langle\cdots\rangle_T$ 表示热平均。

$$S(\boldsymbol{k},t)=S_{T_0}(\boldsymbol{k})\cdot\exp[2R(\boldsymbol{k})t] \tag{7-23}$$

其中乘积因子

$$S_{T_0}(\boldsymbol{k})\equiv\langle\delta c_{-k}(0)\delta c_k(0)\rangle_T\equiv\langle\delta c_{-k}\delta c_k\rangle_{T_0} \tag{7-24}$$

可简单地看作是急冷前 T_0 温度下热平衡等时结构因子。注意到在 $0<k<k_c$ 时 R（$\boldsymbol{k}$）为正，其中

$$k_c\equiv 2\pi/\lambda_c=[-(\partial^2 f_{cg}/\partial c^2)_{T,\bar{c}}/(r^2k_BT)]^{1/2} \tag{7-25}$$

因此结构因子在此范围内应显示指数生长特征，当 $k=k_c$ 时 $S(k,t)$ 应与时间无关，$S(k_c,t)=S(k_c,0)$。不过，实验［图 7-5（a）］和模拟［图 7-5（b）和（c）］研究都未观测到有与时间无关的交汇点存在。而且，在 Cahn 作图时，$R(k)/k^2$ 对 k^2 作图不像所预言的那样呈线性关系，典型情况下 $2R(k)/k^2=2D_0(1-k^2/k_c^2)$在扩散常数

$$D_0=-M(\partial^2 f_{cg}/\partial c^2)_{T,\bar{c}}(\text{上坡扩散})$$

为负时呈现弯曲特征。

有几个原因可以解释刚刚在上面所描述的这个简单的失稳分解线性理论为什么不成功：

(i) 在温度为 T 的终态下涨落效应必须考虑（Cook，1970）。在本小节结尾将考虑这一问题。

(ii) 在急冷后时效早期阶段非线性效应是很重要的。我们将在 7.2.5 和 7.2.6 节来讨论这一问题。

(iii) 如果冷却速率 $g=-dT/dt$ 有限，从 T_0 急冷到 T，结构因子已经出现相当程度的弛豫，参见 7.2.7 节。

(iv) 浓度场与另一个缓慢弛豫变量发生耦合（Binder 等，1986；Jaeckle 和 Pieroth，1988）。这里我们只简短地概述 Binder 等（1986）处理问题的基本思路。根据式（7-23）和（7-21），结构因子的最大生长速率为

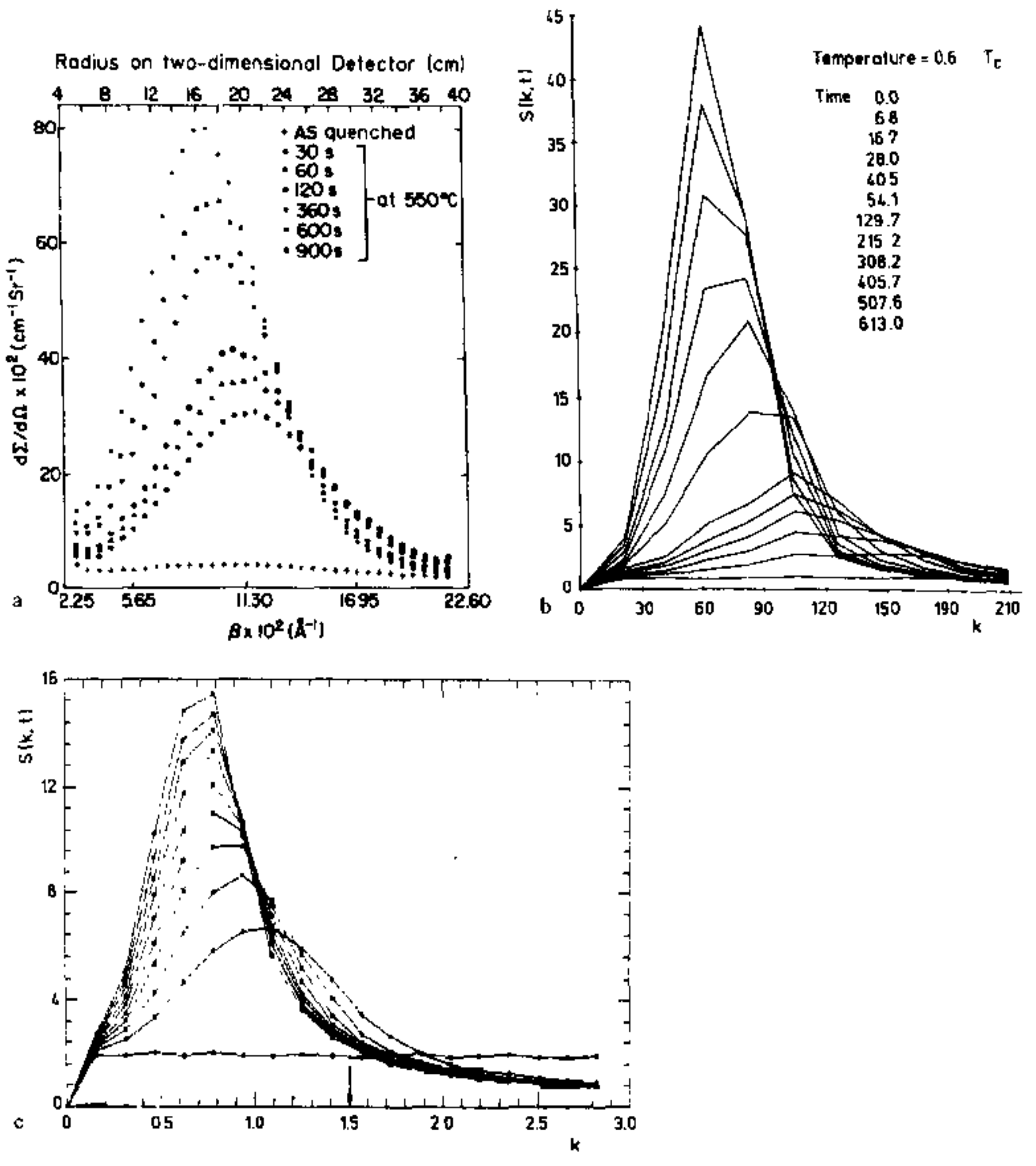


图 7-5 (a)Au-60at.%Pr 合金急冷到 550℃下时效测得的小角中子散射强度与散射矢量 k 的关系(β 为散射角)(Singhal 等,1978)。(b)温度为 $T=T_c$,浓度为临界值的三维最近邻 Ising 模型合金由蒙特卡洛模拟给出的结构因子随时间的演化。由于所采用的 30×30×30 点阵的周期边界条件,k 只取是 $(2\pi)/30$ 倍数的离散值;所得的离散 $S(k,t)$ 值相互用直线连接起来(Marro 等,1975)。(c)离散金兹堡-朗道模型(式(7-4))给出的归一化结构因子 $\tilde{S}(k,t)$ 对 k 关系随时间的演化,这一模型即为

$$\mathscr{H}/k_BT = \sum_l [A(c_l - c_{crit})^2 + B(c_l - c_{crit})^4] + \sum_{\langle lm\rangle} \frac{1}{2}C(c_l - c_m)^2$$

这里 c_l 表示体积为 $L\times L$ 的第 l 个单胞平均浓度的连续性变量,唯象常数 A,B,C 的取值满足 $A/C=-2.292$,$\sqrt{B}/C=0.972$(C 可以通过重新定义 c_ls 而消掉)。数据为具有周期边界条件的 $N=40\times40$ 点阵在每一位置完成 $t=0,10,20,\cdots,90$ 个 Monte Carlo 步骤时所取的值。注意到 k 的可能取值为 $k_x=2\pi n_x/40$,$k_y=2\pi n_y/40$,n_x 和 n_y 为整数。注意到这里[还有图(b)]相同 $|k|$ 值的结构因子进行了平均化处理,曲线也只是定义过的那些 $\tilde{S}(k,t)$ 离散值之连线,以便了解预期的 $N\to\infty$ 时的情况。箭头所指为估计的最大生长速率波数,$k_m(0)=k_c/\sqrt{2}=\sqrt{-A/C}$(Milchev 等,1988)

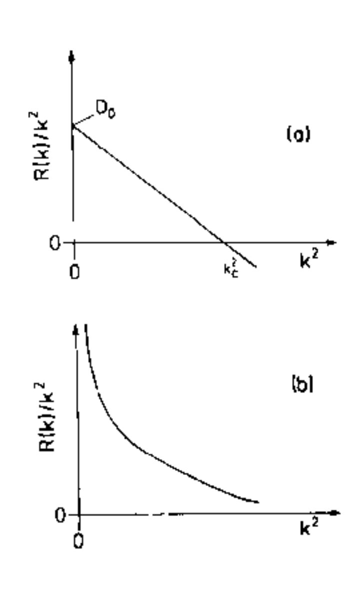


图 7-6 “Cahn 图”作图示意，即 $R(k)/k^2$ 对 k^2 作图，(a) 所示为线性理论所预言的，而 (b) 为实际观测到的典型情况。理想情况下，“Cahn 图”应该给出一条直线：其与横轴的交点即是 k_c^2，与纵轴交点为 D_0 (Binder 等，1976)

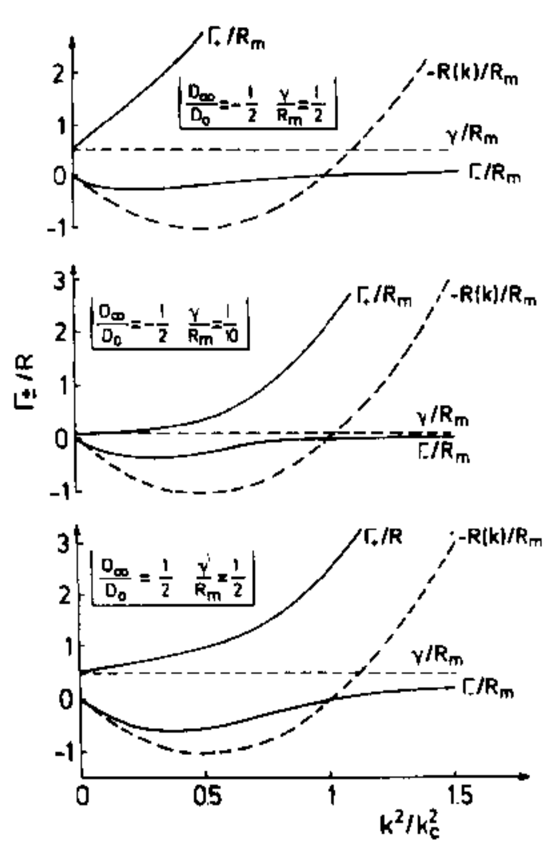


图 7-7 在三种不同参数组合情况下与一慢变量耦合的分离系统其模式谱 $\{\Gamma_+(k), \Gamma_-(k)\}$（实线）与 k^2/k_c^2 的关系。无耦合时慢变量的弛豫速率为 $\Gamma_-(k)=\gamma$（水平续直线），分离系统的弛豫速率为 $\Gamma_-(k)=4R_m(k^2/k_c^2)(1-k^2/k_c^2)$（虚曲线）。所有弛豫速率都被除以 R_m (Binder 等，1986)

$$R_m=R(k_m), k_m=k_c/\sqrt{2} \tag{7-26}$$

• p. 419 •

现在假定浓度与一个非守恒的变量 $a(t)$ 发生线性耦合，$a(t)$ 表述的是，例如一类结构弛豫，这类弛豫过程的涨落在不存在任何耦合时将按与 $\exp(-\gamma t)$ 成正比的方式指数衰减。浓度涨落的衰减过程将为以下几个因素所影响，(i) 如果变量 $a(t)$ 和 $c(x,t)$ 间的耦合足够强，(ii) 如果速率因子 R_m 和 γ 数量级相同。如果这些变量间不存在任何耦合，它们将各自独立地衰减，衰减速率分别为 $\Gamma_+(k)=\gamma$（可知 $a(t)$ 的弛豫独立于 k）和 $\Gamma_-(k)=-|D_0|k^2(1-k^2/k_c^2)$（失稳分解）。非耦合结构和浓度涨落的这一模式谱示于图 7-7 中的虚线。虽然当耦合存在时两弛豫速率都明显发生变化，但是这种耦合的强度却能与扩散常数的高频和低频极限 D_0 和 D_∞ 之差即 $1-D_\infty/D_0$ 相关联。图 7-7 所示的实线为三种不同参数（任意）组合时耦合变量的弛豫速率 $\Gamma_+(k)$ 和 $\Gamma_-(k)$。可以看到互扩散和弛豫过程“混合”在一起出现；k 较小时互扩散（或者失稳分解）由 $\Gamma_-(k)$ 来表征，而 k 较大时由 $\Gamma_-(k)$ 来体现，k 处于中间值时指数项 $\exp[-\Gamma_-(k)t]$ 和 $\exp[-\Gamma_-(k)t]$ 对浓度涨落的生长和/或衰减都有贡献。将较小 k 下描述失稳分解的模式 $\Gamma_-(k)$ 按 Cahn 图法作图，就可以看到曲线呈现明显弯曲（图 7-8）。

如果研究玻璃转变点附近的玻璃（参见 Yokota，1978；Acuna 和 Craievich，1979；Craievich 和 Oliveri，1981）或流体聚合混合物（例如 Meier 和 Strobl，1988）的失稳分解，可能会碰到 R_m 和 γ 数量级相当的耦合情况。而且预料慢变量弛豫速率分布会很宽而非单一速率 γ，此时终态涨落也必须考虑在内（Jaeckle 和 Pieroth，1988）。

• p. 420 •

我们现在来讨论按线性化近似框架推导出的式(7-15)这一最简单情况下终态涨落的影响。在简单运算之后就可以从式（7-15）到式（7-22）得到下列方程（Cook，1970）：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S(\boldsymbol{k},t)=-2Mk^2\cdot\left\{\left[\frac{\partial^2 f_{cg}}{\partial c^2}\bigg|_{T,\bar{c}}+r^2k_BTk^2\right]S(\boldsymbol{k},t)-k_BT\right\} \tag{7-27}$$

可以看到针对上坡扩散而定义的如下有效扩散常数：

$$D_{eff}(\boldsymbol{k},t)\equiv\frac{1}{2k^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\ln S(\boldsymbol{k},t) \tag{7-28}$$

现在变为

$$D_{eff}(\boldsymbol{k},t)\equiv-D_0\left(1-\frac{k^2}{k_c^2}\right)+k_BTM/S(\boldsymbol{k},t) \tag{7-29}$$

因为根据线性理论有 S（$\boldsymbol{k}$，$t\to\infty$）$\to\infty$，所以 D_{eff}（$\boldsymbol{k}$，$t\to\infty$）将回复到如前所述简单的 Cahn（1961）结果上来，不过由于非线性效应这一极限情况无法达到。另一方面，在 $t=0$ 时从式（7-29）可以得到 D_{eff}（$\boldsymbol{k}$，0）与 k^2 成线性关系，因为

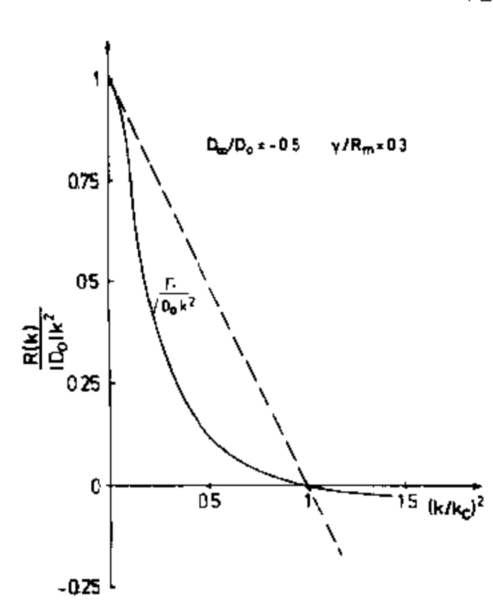


图 7-8　个参数取典型值时图 7-7 所示的模式耦合模型的"Cahn 图"作图，Γ（k）/（$|D_0|k^2$）对 k^2/k_c^2 作图。虚点线为在与慢变量无任何耦合情况下的理想 Cahn 行为（1961）（Binder 等，1986）

$$[S(\boldsymbol{k},0)]^{-1}=\left[\frac{\partial^2 f_{cg}}{\partial c^2}\bigg|_{T,\bar{c}}+r^2k_BTk^2\right]/k_BT_0 \tag{7-30}$$

也与 k^2 成线性关系。这里对应于 D_{eff}（$\boldsymbol{k}$，0）改变符号的位置不再是 k_c，而变为一较大值。这一特征体现在图 7-9 上部，其中绘出了根据式（7-27）和（7-29）计算得到的（约化）结构因子 $\tilde{S}(q,\tau)$和(约化)有效扩散常数 $\tilde{D}_{eff}(q,\tau)$对（约化）散射矢量平方 q^2 的关系（这里 $q=k/k_c$，$\tau=2Mr^2Tk_c^4t$，$\tilde{S}=r^2k_c^2S$）。可以看到在 Cahn-Hilliard-Cook（CHC）近似中 S（k，t）的峰值位置于最初阶段确实在移动，尽管这种移动在考虑非线性效应之后会更加明显，正如 Langer 等人（1975）的理论所指出的那样，我们称之为 Langer-Baron-Miller（LBM）近似。CHC 和 LBM 近似的主要差别在于 LBM 理论中早期阶段没有共同交叉点存在。$\tilde{S}$（q，τ）随 τ 的增长一般说来也较慢（注意到坐标尺度的差别！）。不过，它们的行为定性看来还是相似的，包括 $\tilde{D}_{eff}$（q，τ）的行为也是如此。注意到两种近似下 $\tilde{D}_{eff}$（q，τ）都有明显弯曲（除开 $\tau\to0$ 的极限情况）。

• p. 421 •

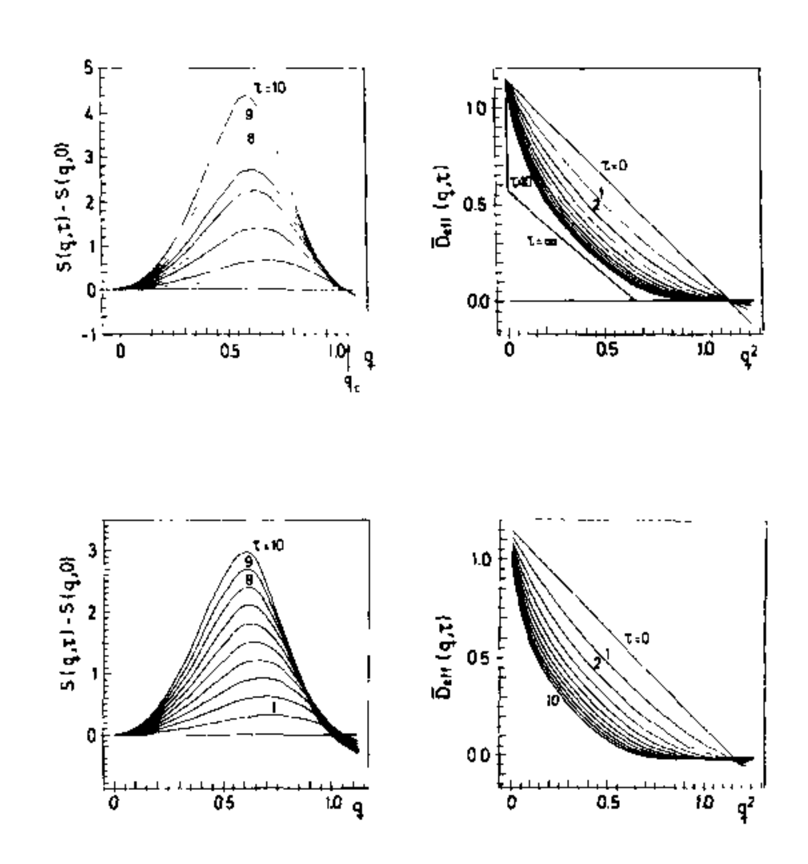


图 7-9　当系统从无限高温瞬时急冷到 $T/T_c=4/9$ 时标度结构函数（左边）和归一化扩散常数 $\tilde{D}_{\mathrm{eff}}(q,\tau)\equiv q^2\mathrm{d}[\ln\tilde{S}(q,\tau)]/\mathrm{d}\tau$（右图）分别与 q 和 q^2 的依赖关系。上图为 Cahn-Hilliard-Cook (CHC) 近似，即式（7-27）和（7-29）给出的结果，下图为基于 Langer-Baron-Miller（LBM）理论（1975）的计算结果。所示为急冷之后十个不同时间 $\tau=1,2,\cdots,10$ 的曲线。注意到在应用 CHC 近似进行计算时我们选择的是 $(\partial^2 f_{\mathrm{cg}}/\partial c^2)_{T,c}$ 的归一化数值 μ_- 而不是 $(\partial^2 f_{\mathrm{cg}}/\partial c^2)_{T,c}$ 本身，按本图所选量纲，$\mu_-(T,\tau=0)=0.65$（Carmesin 等，1986）

7.2.4　聚合混合物的失稳分解

我们考虑一下为描述长的柔性宏观大分子二元混合物所需作的修正。在致密聚合物熔体中，线性分子链（这里我们尚不考虑星型聚合物，分枝状聚合物，共聚物和互联网状结构，虽然部分理论处理也可以推广到这些更为复杂的情况，参见 Binder 和 Frisch (1984)）呈自由高斯型盘圈状相互嵌套在一起。对亚单元（“Kuhn 环片”）长度分别为 σ_A 和 σ_B 的两类聚合物 A 和 B，如果每一亚单元包含 g_A 和 g_B 个单体，则聚合度 X_A 和 X_B 可分别由链长 N_A 和 N_B 来表示为 $X_A=N_A g_A$ 和 $X_B=N_B g_B$。这些盘圈的均方端至端距离和回转半径应为（Flory，1953；De Gennes，1979）

$$\langle R_A^2\rangle=\sigma_A^2 N_A,\ \langle R_B^2\rangle=\sigma_B^2 N_B$$

$$\langle R_{\mathrm{gyr},A}^2\rangle=\frac{1}{6}\sigma_A^2 N_A,\ \langle R_{\mathrm{gyr},B}^2\rangle=\frac{1}{6}\sigma_B^2 N_B \tag{7-31}$$

根据 Flory-Huggins（FH）近似（Flory，1965；Koningsveld 等，1987），与式（7-4）相对应的表达式写成（De Gennes，1980）

$$\frac{\Delta\mathscr{F}\{\phi(x)\}}{k_BT}=\int \mathrm{d}^dx\left\{f_{FH}[\phi(\boldsymbol{x})]/k_BT+\frac{1}{2}a^2\frac{1}{\phi(1-\phi)}[\nabla\phi(\boldsymbol{x})]^2\right\} \quad (7\text{-}32)$$

这里 $\phi(\boldsymbol{x})$ 为 A 型环片的体积分数，$1-\phi(\boldsymbol{x})$ 为 B 型环片的体积分数，假设混合物为不可压缩的，Flory-Huggins 点阵模型的点阵间距 a 为 $a^2/[\phi(1-\phi)]\equiv\sigma_A^2/\phi+\sigma_B^2/(1-\phi)$。注意到这里与式（7-4）不同的是参数 a 与交互作用范围无关，但却反映了聚合物链的自由盘转结构。由于聚合物链的互联性，其混合熵项较之式（7-6）中的对应项小得多（Flory，1953）：

· p. 422 ·

$$\frac{1}{k_BT}f_{FH}(\phi)=\frac{\phi\ln\phi}{N_A}+\frac{(1-\phi)\ln(1-\phi)}{N_B}+\chi\phi(1-\phi) \quad (7\text{-}33)$$

这里 Flory-Huggins 参数 χ 包含导致分离反应的所有热焓贡献。如果 χ 与体积分数无关，则由式（7-33）求得的失稳曲线由下式给出：

$$2\chi_s(\phi)=(\phi N_A)^{-1}+[(1-\phi)N_B]^{-1} \quad (7\text{-}34)$$

临界点位置是

$$\phi_c=(\sqrt{N_A/N_B}+1)^{-1}$$

$$\chi_c=(N_A^{-1/2}+N_B^{-1/2})^2/2$$

这些结果假定了链长是可完全定义的（“单一弥散”聚合物），但还是可以推广到链长具有某种分布的情况（“复弥散性”；参见 Joanny，1978）。

另一修正之处涉及基本动力学方程：与式（7-11）不同的是链间互联性要求一定体积分数 ϕ 下通量流密度 $J_\phi(\boldsymbol{x},t)$ 满足非局域关系（De Gennes，1980；Pincus，1981）

$$\boldsymbol{J}_\phi(\boldsymbol{x},t)=-\int\Lambda(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\nabla\mu(\boldsymbol{x}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \quad (7\text{-}35)$$

这里 $\Lambda(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ 为描述聚合物聚合物之间互扩散的广义 Onsager 系数。式（7-21）中的速率 $R(\boldsymbol{k})$ 根据 $\Lambda(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ 的傅里叶变换 Λ_k 来表述，即

$$R(\boldsymbol{k})=k^2\Lambda_k[S_T^{coll}(\boldsymbol{k})]^{-1} \quad (7\text{-}36)$$

这里有效组合结构因子 $S_T^{coll}(\boldsymbol{k})$ 可以根据单链的结构因子 $S_A(\boldsymbol{k})$ 和 $S_B(\boldsymbol{k})$ 表述为（Binder，1983，1984c，1987b）

$$[S_T^{coll}(\boldsymbol{k})]^{-1}=[\phi S_A(\boldsymbol{k})]^{-1}+[(1-\phi)S_B(\boldsymbol{k})]^{-1}-2\chi^{eff}(\phi,T,\boldsymbol{k}) \quad (7\text{-}37)$$

式中，$2\chi^{eff}(\phi,T,k)$ 是式（7-33）中 $\chi\phi(1-\phi)$[①] 二阶导数 $\partial^2[\chi\phi(1-\phi)]/\partial\phi^2$ 的推广形式，它与波数有关。对高斯型链而言单链结构因子 $S_A(\boldsymbol{k})$ 和 $S_B(\boldsymbol{k})$ 由德拜函数 $f_D(x)$来表述

$$S_A(\boldsymbol{k})=N_Af_D(k^2\langle R^2_{gyr,A}\rangle)$$

$$S_B(\boldsymbol{k})=N_Bf_D(k^2\langle R^2_{gyr,B}\rangle) \quad (7\text{-}38)$$

式中 $f_D(x)\equiv2[1-(1-e^{-x})/x]/x$。

式（7-36）和（7-37）基于（Binder，1983）自由相近似（De Gennes，1979），只在长波极限情况下才与根据式（7-9）到（7-30）所得出的结果相一致［但这里应用的是式（7-32）而不是式（7-4）—（7-6）］，这里应有 $k_c\langle R^2_{gyr}\rangle^{1/2}<1$（对两类链型）。在此极限情

① 原文为 $\partial^2[\chi\phi(1-\phi)]/\partial\phi^2$，恐有误——译者注。

况下 Λ_k 可由一常数 Λ_0 来代替，其结果对应于式（7-9）–（7-30）的特定情况：例如，对于对称混合物（$N_A=N_B$，$\sigma_A=\sigma_B=a$），我们直接得到

$$2\pi/\lambda_c=k_c=\left(\frac{18}{Na^2}\right)^{1/2}(1-\chi_s(\phi)/\chi)^{1/2}$$

$$k_m=k_c/\sqrt{2} \tag{7-39}$$

可以看出临界波长 λ_c 为一个很大的预因子约化，它称之为盘圈回转半径，与共存曲线处浓度涨落的相关长度 ξ_{coex} 类似

$$\xi_{coex}=(Na^2/36)^{1/2}(\chi/\chi_c-1)^{1/2} \tag{7-40}$$

不过式（7-39）只在淬火较“浅”的情况下方可应用，此时 χ 并未大大超过 χ_s（ϕ）。当 $\chi\gg\chi_s$（ϕ）时情况将会不同（Binder，1983）（此时描述的是两类互不相容的聚合物的分离）

· p. 423 ·

$$k_c\approx\left(\frac{6}{Na^2}\right)^{1/2}[2\chi/\chi_s(\phi)]^{1/2}$$

$$k_m\approx\left(\frac{6}{Na^2}\right)^{1/2}[2\chi/\chi_s(\phi)]^{1/4} \tag{7-41}$$

这时，最初生长最快的波长已小于盘圈的半径，$k_m\ll k_c$，梯度平方展开式（7-32）不再适用。

从式（7-36）明显看出，弛豫速率 R（$\boldsymbol{k}$）是两个因子的乘积，一个因子是静态因子 $[S_T^{coll}(\boldsymbol{k})]^{-1}$，它包含临界点处（同时沿失稳线，参见式（7-39））热力学奇异性，另一个为动力学因子 $k^2\Lambda_k$，我们现在来讨论它。其中因子 k^2 反映了浓度守恒律，而 Λ_k 则反映了相互纠缠在一起的聚合物熔体中单聚合物链的复杂动力学。尽管已作了一些努力（De Gennes，1980；Pincus，1981；Binder，1983；Akcasu 等，1986），却尚无系统的处理方法能导出 Λ_k 对 k 的依赖关系；上面引证过的近似理论都导致称之为缓模理论的长波极限，由于它将体流动效应排除在外，故被认为未能正确描述互扩散问题（Kramer 等，1984）。注意到在 $k\to0$ 时式（7-36）可以写成 R（k）$=k^2D^{coll}$，这里 $D^{coll}=\Lambda_0/S_T^{coll}(0)$，即上坡扩散。在缓模理论中一互无交互作用理想混合物的互扩散系数可以根据纯 B 链（A 链）环境中一A 链（B 链）的痕量扩散系数 D_t^A 和 D_t^A 来写出

$$(D^{coll})^{-1}=(l-\phi)/D_t^A+\phi/D_t^B \tag{7-42}$$

即慢扩散组元控制了互扩散系数。与此相对照，快模理论（Kramer 等，1984）给出相反的结果，即快扩散组元控制了互扩散

$$D^{coll}=(l-\phi)D_t^A+\phi D_t^B \tag{7-43}$$

虽然实验证据（有关最近的聚合物互扩散评述文章请参见 Binder 和 Sillescu，1989）看来是偏向式（7-43）而非式（7-42），不过我们认为式（7-42）缺乏正确推导过程，而且式（7-43）和（7-42）都未能正确描述计算机模拟所揭示的点阵气模型互扩散（Kehr 等，1989）。式（7-42）和（7-43）所立足的传输模型中有关通量和化学势差的基本方程（参见式（7-11））忽略了非对角昂萨格系数；计算机模拟表明这种处理是不准确的。

如果 D_t^A 和 D_t^A 数量级相同，则式（7-42）和式（7-43）给出的 D^{coll} 数量级也相同，所有这些方程给出的 D^{coll} 在数量级上是正确的。而有效缠结情况下如果链长 N_A（N_B）小于

链长 N_A^e (N_b^e)，单链动力学可以简单地由 Rouse（1953）模型给出，即

$$D_t^A \approx \sigma_A W_A / N_A, D_t^A \approx \sigma_B W_B / N_B$$

这里 W_A (W_B) 为描述亚单元重新取向的时间常数。与此相反，当 $N_A \gg N_A^e$ 和 $N_B \gg N_B^e$ 时，蛇形（reptation）模型（Doi 和 Edwards，1986；De Gennes，1979）对强缠结链有效

$$D_t^A \approx \sigma_A W_A N_A^e / N_A^2, D_t^B \approx \sigma_B W_B N_B^e / N_B^2$$

• p. 424 •

（这里忽略了约为一个单位的因子）。到目前为止尚未完全理解的问题是混合体中参数 N_A^e 和 N_B^e 与浓度的关系。由于就方程（7-42）和（7-43）而言存在这些不确定之处以及缺乏方程中用到的常数 D_t^A 和 D_t^A 之准确值，还不如将式（7-36）中的 Λ_k 看作是一唯象系数更好，它的值尚只有粗略数量级上的估计。

还有一个为理论处理所忽略但却为最近计算机模拟（Sariban 和 Binder，1989a）所证实的效应是急冷实验中链的线性尺度的变化。这也意味着式（7-32）和（7-39）—（7-41）中参数 a 应看成是与 χ 有关的量，这使得定量分析实验结果变得更为复杂。

7.2.5 失稳曲线的意义

由式（7-25）很明显看出当浓度 $\bar{c}$ 接近失稳曲线处的浓度 c_{sp} (T) 时，线性理论预言动力学将呈现奇异性，c_{sp} (T) 由下式定义：

$$(\partial^2 f_{cg} / \partial c^2)_{T, \bar{c}=c_{sp}(T)} = 0 \qquad (7\text{-}44)$$

在此处临界波长 λ_c 发散为无穷。例如，如果引用式（7-8）并取 $A \sim (T/T_c^{MF}-1)$，忽略大约为一的预因子后在失稳点附近我们就得到

$$\lambda_c \sim r(1-T/T_c^{MF})^{-1/2}\left[\frac{\bar{c}-c_{sp}(T)}{c_{crit}-c_{sp}(T)}\right]^{-1/2}, \bar{c} \geqslant c_{sp}(T) \qquad (7\text{-}45)$$

在失稳曲线的介稳态区一侧，浓度涨落的相关长度 $\xi(\bar{c})$ 和临界微粒的半径 R^* 也呈现类似的发散行为，即

$$\xi(\bar{c}) \sim R^* \sim r(l-T/T_c^{MF})^{-1/2}\left[\frac{c_{sp}(T)-\bar{c}}{c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)}}\right]^{-1/2}, \bar{c} \leqslant c_{sp}(T)^{①} \qquad (7\text{-}46)$$

虽然当 $\bar{c}$ 接近 c_{sp} (T) 时 R^* 发散，但形成临界微粒的相关自由能势垒却在此处消失（图 7-10）。另外，根据式（7-21），（7-25）和（7-26）可写成如下形式的失稳分解最大增长速率：

$$R_m = (1/4) M r^2 k_B T (2\pi/\lambda_c)^4 \qquad (7\text{-}47)$$

在 $\bar{c} \to c_{sp}$ (T) 时消失，对超临界微粒而言其生长速率也将发生类似的"临界减慢"现象（Hohenberg 和 Halperin，1977）。由此可知，在本理论框架内失稳曲线起作临界点线的作用。我们现在希望研究一下这种奇异性行为是否有其物理意义。

• p. 425 •

在 7.2.1 中我们已经强调 f_{cg} 的定义不是唯一的，而是包含了某种长度尺度 L，在此范围内对短程涨落进行了粗晶粒化处理。那些试图明确计算 f_{cg} 的工作对这一点作了最好

---

① 原文中此式为 $\xi(\bar{c}) \sim R^* \sim r(1-T/T_c^{MF})^{-1/2}\left[\frac{c_{sp}(T)-\bar{c}}{c_{coex}^{(2)}-c_{coex}^{(1)}}\right], \bar{c} \leqslant c_{sp}(T)$，恐有误——译者注。

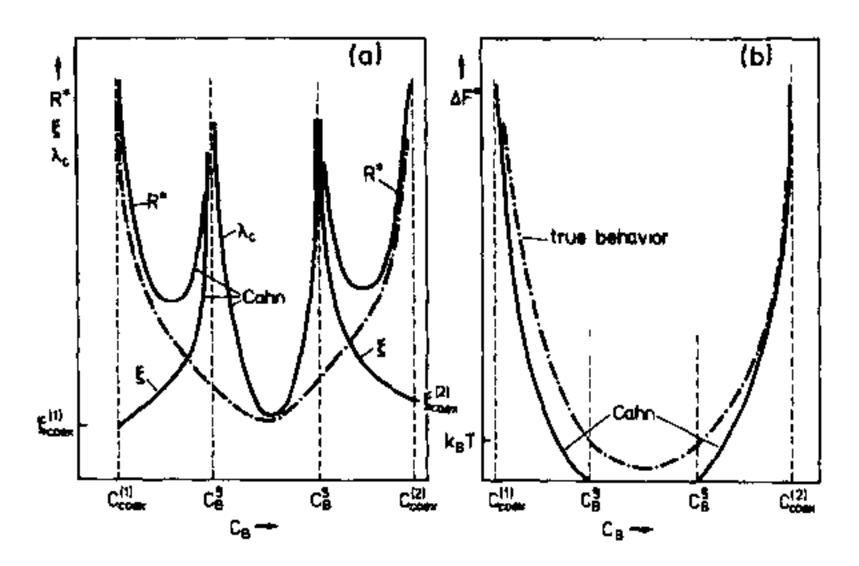


图 7-10 (a)特征长度 R^*，ξ，λ_c 和(b)成核势垒 ΔF^* 与浓度 c_B 关系示意图。其中实线为线性 Cahn-Hilliard 平均场成核理论的结果。点虚线所示为不同尺度上推测的具有极短程交互作用系统的变化行为，可见失稳奇异性完全消失（Binder，1981）

的说明，在这些计算中采用了重整化群方法（Kawasaki 等，1981）或 Monte Carlo 模拟（Kaski 等，1984）来进行近似。结果表明 c_{sp}（T）的位置强烈依赖于长度尺度 L（参见图 7-11a），因为这些计算针对的是短程力作用系统，所以无论如何失稳奇异性都没有什么物理意义［见式（7-44）—（7-47）］。

说明这一点的另一途径是详细核查实验工作者赖以确定失稳曲线的步骤。由式（7-30）和（7-37）可给出

$$[S_T^{coll}(k\to 0)]^{-1}\sim(\partial^2 f_{cg}/\partial c^2)_{T,\bar{c}}\sim T-T_{sp}(\bar{c})$$

这里 T_{sp}（$\bar{c}$）为 c-T 平面中 c_{sp}（T）的逆函数。因此通过对［S_T^{coll}（$k\to 0$）］与温度关系作图，而后线性外推至［S_T^{coll}（$k\to 0$）］$=0$ 可以确定 T_{sp}（$\bar{c}$）的位置（参见图 7-11b）。但是，用此法外推确定的失稳曲线（例如 Sariban 和 Binder，1989b）（图 7-11c）在物理上没有意义，因为它在 T_c 附近与真实的共存曲线（介稳线）发生交叉，而这在物理上是不可能的。之所以如此的原因在于实际上

$$[S_T^{coll}(k\to 0)]^{-1}_{\bar{c}=c_{crit}}\sim(T-T_c)^{\gamma}$$

这里 $\gamma\approx 1.24$ 是不同于平均场结果 $\gamma=1$ 的临界指数。因此线性外推在 $\bar{c}=c_{crit}$ 处不再有效。其实即使浓度远离临界点，作这种外推也是含糊不清，因为通常情况下温度接近于 T_{sp}（$\bar{c}$）时在介稳态区深处难以取得实际数据。

不过，对交互作用无限弱但无限长程的系统情况就不同了（Penrose 和 Lebowitz，1971）；此时由于统计涨落得到抑制，平均场理论变得适用了。同时由于均质成核不再可能而使得介稳态的寿命可以无限长（“异质涨落”与“同质涨落”同时被抑制）。在这里失稳曲线就是介稳定性的极限。

虽然交互作用无限长程的系统很明显是不现实的，但考虑交互作用为长程但尺度 r 有限的系统还是有意义的（Heermann 等，1982；Binder，1984b；Heermann，1984a，b）。尽管在非常接近临界点 T_c 时这种长程系统行为与短程系统定性类似（根据所谓的“普适

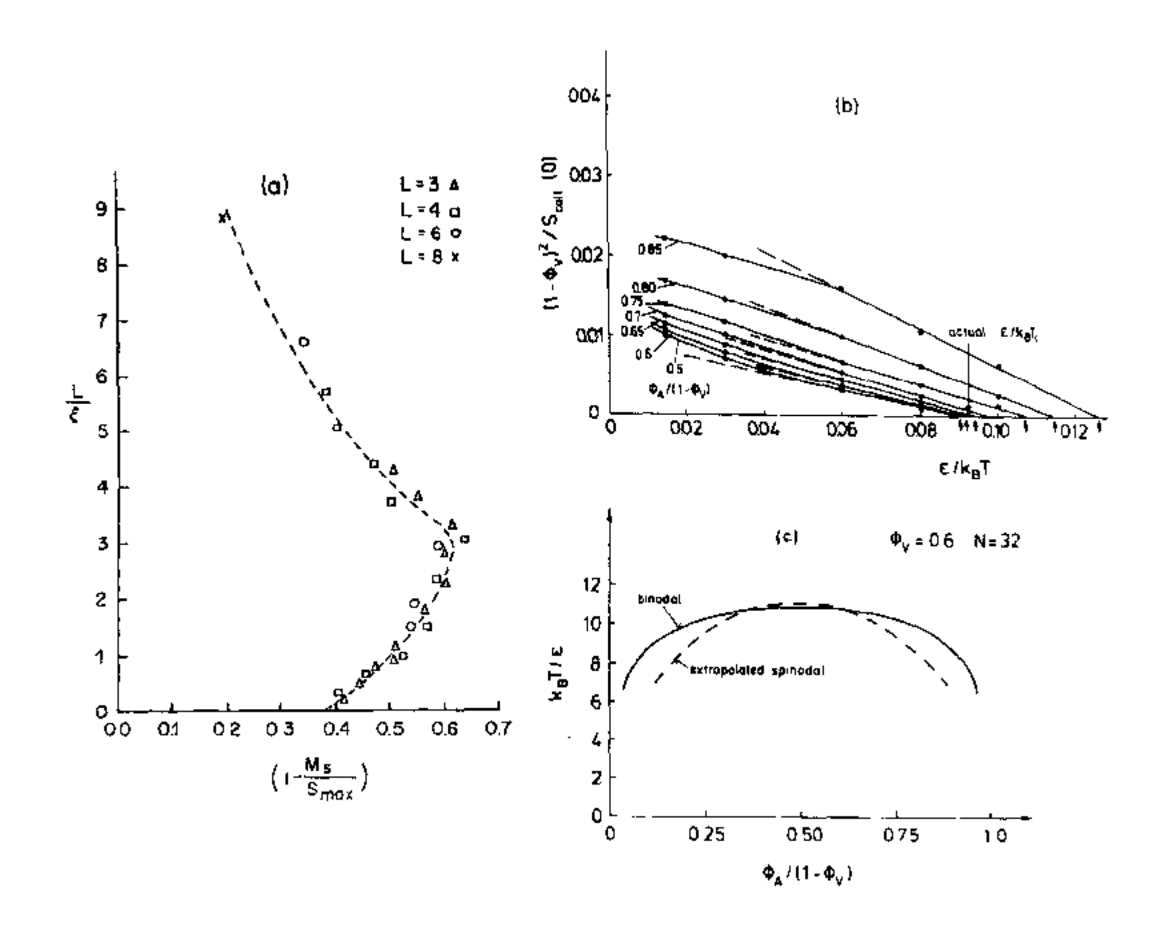


图 7-11 (a)“失稳曲线”与共存曲线相对距离与粗晶粒化单元尺度 L 关系的蒙特卡洛模拟结果。模拟对象为位于临界区域内的简单立方最近邻 Ising 磁体，模拟结果取样于一 24^3 系统内 $L\times L\times L$ 个亚单元的磁化分布函数 $P_L(M)$。这里 S_{max} 为 $\ln P_L(M)$ 取最大值的位置，如果假定 $\ln P_L(M)\sim L^d f_{cg}(c)/k_BT$，其中 $c=(1-M)/2$，则 S_{max} 对应于共存曲线，“失稳点”则估计对应于 $\ln P_L(M)$ 的拐点 M_s。取相关长度 ξ 对 L 进行标度，则所有温度下的数据落在同一“标度函数”上（Kaski 等，1984）。(b) 将逆组合结构函数与逆温度的关系外推以确定失稳临界温度 $T_{sp}(\bar{c})$ 或者其逆（即 $\bar{c}_{sp}(T)$，译者注）（如箭头所示）。这里引用了聚合混合物的 Monte Carlo 模拟数据，聚合物（A，B）被模拟在一简单立方点阵中作自规避和互规避随机行走，其中 $N_A=N_B=N=32$ 步，空位浓度 $\phi_v=0.6$。曲线上标注的数值为 A 链单体的归一化体积分数 $\phi_A/(1-\phi_v)$。如果相邻两点阵位置为同类的单体所占据，则交互作用能为 ϵ，相分离驱动的焓就存在。据 Sariban 和 Binder（1989b）。(c) 在 (b) 中讨论过的聚合混合物模型相图，图中示出真实的共存曲线（介稳线）和外推得到的失稳线［据 Sariban 和 Binder（1989b）］

性原理”（Kadanoff，1976）可以预料到这一点），离开 T_c 处确实存在满足定义的平均场临界区域。在此区域内式（7-1）所定义的粗晶粒化处理和 7.2.2 节中的线性化近似都是有意义的，现在我们就讨论这一问题。

证明这一点只不过是简单地将判断临界现象平均场理论有效性的金兹堡判据

(1960) 推广到成核和失稳分解现象 (Binder, 1984b): 非线性效应体现在粗晶粒化单元的 $\delta c\ (\boldsymbol{x}, t)$ 内，如果在粗晶粒化单元内 $\delta c\ (\boldsymbol{x}, t)$ 所包含的非线性项均方振幅与系统浓度差平方相比很小，则非线性项就可以忽略不计

$$\langle[\delta c(\boldsymbol{x},t)]^2\rangle_{T,L} \ll [\bar{c}-c_{sp}(T)]^2 \tag{7-48}$$

• p. 427 •

我们估计 $\langle[\delta c\ (\boldsymbol{x}, t)]^2\rangle_{T,L}$ 近似满足

$$\langle[\delta c(\boldsymbol{x},t)]^2\rangle_{T,L} \approx \langle[\delta c(\boldsymbol{x},0)]^2\rangle_{T,L}\exp[2R_m t]$$

这里 R_m 为式 (7-26) 定义的最大生长速率，浓度波的初始均方振幅与温度为 T_0 的初态浓度涨落相关函数相联系。利用式 (7-1) 得到

$$\langle[\delta c(\boldsymbol{x},0)]^2\rangle_{T,L} = \langle[\delta c(\boldsymbol{x})]^2\rangle_{T_0,L} = \frac{1}{L^6}\sum_{i,j}[\langle c_i c_j\rangle_{T_0} - \bar{c}^2] =$$

$$\frac{1}{L^3}\int d\boldsymbol{x}[\langle c(0)c(\boldsymbol{x})\rangle_{T_0} - \bar{c}^2] \tag{7-49}$$

对 i 和 j 求和只限于那些位于以 $\boldsymbol{x}$ 为中心、尺寸为 L^3 的单元内点阵位置，上式的最后一步将求和转换成为积分 (这里利用了相关函数的平移不变性来将求和 $\sum_i$ 换成因子 L^3)。距离 $|\boldsymbol{x}| \ll \xi$ 时积分项可以简单地表示为按幂律衰减，即为 $\langle c\ (0)\ c\ (\boldsymbol{x})\rangle_{T_0} - \bar{c}^2 \approx r^{-2}x^{-1}$。因而式 (7-49) 中积分大小估计为

$$\langle[\delta c(\boldsymbol{x},0)]^2\rangle_{T_0,L} \approx r^{-2}L^{-} \tag{7-50}$$

正如预料的那样，交互作用程越大及粗晶粒化长度 L 越大，均方浓度涨落就越小。由于 L 的最大可允许选择是 $L \approx \lambda_c$，由式 (7-45)，(7-48) 和 (7-50) 就可以得出

$$\exp(2R_m t) \ll r^3(1-T/T_c)^{1/2} \cdot [\bar{c}/c_{sp}(T)-1]^{3/2} \tag{7-51}$$

在介稳态区域内也可以构造类似的自洽判据，只是在金兹堡判据

$$\langle[\delta c(\boldsymbol{x})]^2\rangle_{T,L} \ll (c_{sp}(T)-\bar{c})^2$$

中的最大可允许 L 值现在变为 $L=\xi\ (\bar{c})$，正如式 (7-46) 所示那样；而且我们还有与式 (7-48) 至 (7-51) 完全类似的结果

$$1 \ll r^3(1-T/T_c)^{1/2}[1-\bar{c}/c_{sp}(T)]^{3/2} \tag{7-52}$$

有意思的是式(7-52)可以从另一完全不同的角度推导出来，即成核自由能势垒满足 $\Delta\mathscr{F}^* \gg k_B T$ 时也可得出一样的结果 (Binder, 1984b) [$\bar{c}$ 靠近 $c_{sp}\ (T)$ 时成核的 Cahn-Hilliard 平均场理论 (1959)，预言 $1 \ll r^3\ (1-T/T_c)^{1/2}\ [1-\bar{c}/c_{sp}\ (T)]^{3/2}$]。总之，根据式 (7-51) 和 (7-52) 我们可以得出下列结论：

(i) 要使失稳分解线性化理论以及描述失稳临界点附近介稳态的理论能够自洽 (因为均质成核的势垒很大，介稳态本身的寿命很长)，必须满足的不等式仅在

$$r^3(1-T/T_c)^{1/2} \gg 1 \tag{7-53}$$

时方能成立。但是，这一条件要求交互作用范围 r 很大，从而定义了所谓的平均场临界区域 (Ginzburg, 1960) 之所在。只要式 (7-53) 得到满足，应用于临界现象的朗道平均场理论 (Stanley, 1971) 已经足够充分了。然而，对于交互作用程很短的系统，式 (7-53)、式 (7-51) 和 (7-52) 永远也无法满足。

(ii) 即使对于交互作用为长程但作用范围 r 有限的系统，当足够靠近 T_c 时 (即 r^3

$(1-T/T_c)^{1/2}\approx 1$) 体系行为将转变至非平均场临界行为，其特征与短程系统的临界行为一样。临界行为的普适性原理预言了这一点 (Kadanoff，1976)。此时式 (7-15) 的非线性特征在急冷初期就已变得很重要，其线性化近似 [式 (7-18)] 不再有效。

• p. 428.

(iii) 对于那些应用式 (7-53) 尚为有效的平均场型体系，式 (7-51) 和 (7-52) 只有在离失稳临界点不是很近的情况下方为有效。不满足这些不等式的区域可以表示为

$$|\bar{c}/c_{sp}(T)-1|\sim r^{-1}(1-T/T_c)^{-1/3}$$

在此区域内式 (7-45) 到 (7-47) 所预言的奇异性从本质上讲被抹去了，出现了从成核生长到非线性失稳分解的渐进式转变。这一渐进式转变也可以由相分离过程集团动力学描述角度来理解 (Binder 和 Stauffer，1976a；Binder，1977，1981；Mirold 和 Binder，1977；Binder 等，1978)。图 7-12 和图 7-13 概括地示出了这一理论的主要思想，它与将成核、长大和粗化作为伴随过程处理的 Langer-Schwartz 理论 (1980) 和 Kampmann-Wagner 理论 (1984) 其基本精神 (参见 Wagner 和 Kampmann，1990) 非常接近。系统的任一状态都由一集团尺寸分布 $\bar{n}_l$ (t) 来表征，这里下标 l 为一集团中所含 B 原子的数目 [图 7-12 (a)]，上横杠表示对另外的没有明确定义的"集团坐标"(如集团表面积，形状等) 取平

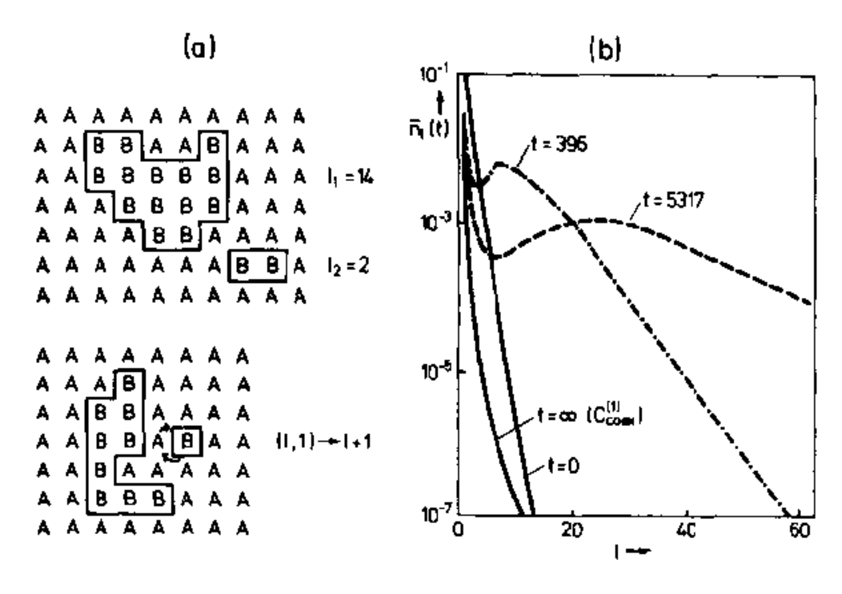


图 7-12 (a) 二元 AB 混合物中根据 B 原子群的组态及其交互作用而定义的 B 原子"集团"。(b) 急冷后不同时间的集团尺寸分布 $\bar{n}_l$ (t)，急冷是从无限高温度降到 $T/T_c=0.6$，$\bar{c}=0.1$，系统参数为典型的二元合金二维伊辛模型参数。结果来自于式 (7-54) 的数值解，其中时间单位为 一任意因子重新标度 [据 Mirold 和 Binder (1977)]

均。在急冷实验中集团尺寸分布随时间的演化可以由一系列动力学方程来描述

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{n}_l(t)=\sum_{l'=1}^{\infty}S_{l+l',l'}\bar{n}_{l+l'}(t)-\frac{1}{2}\sum_{l'=l}^{l-1}S_{l,l'}\bar{n}_l(t)+\frac{1}{2}\sum_{l'=1}^{l-1}c_{l-l',l'}\bar{n}_{l'}(t)\bar{n}_{l-l'}(t)-\sum_{l'=l}^{\infty}c_{l,l'}\bar{n}_{l'}(t) \tag{7-54}$$

这里 $S_{l-l',l'}$ 是尺寸为 $l+l'$ 的集团分裂为两个尺寸分别为 l 和 l' 集团这一分裂反应速率因子，$c_{l,l'}$ 则为"凝结"逆反应的速率因子。通常假定这些速率因子与时间无关，所以式

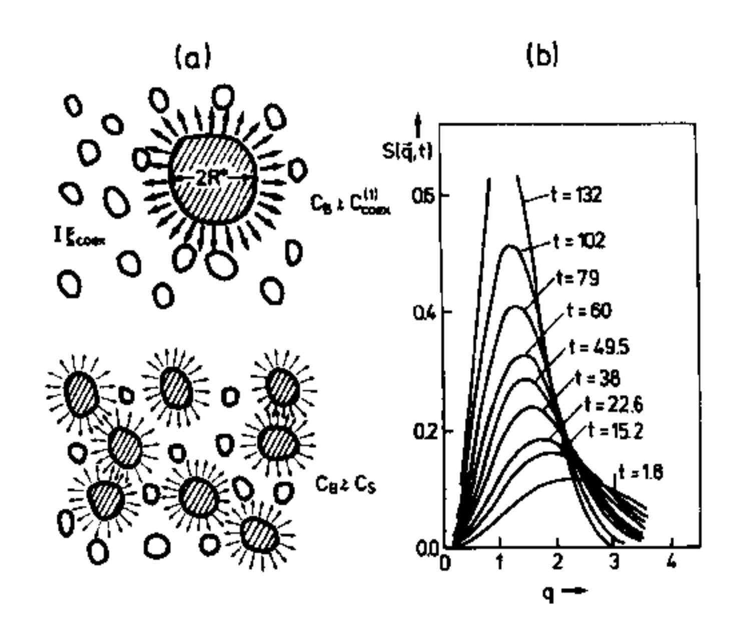


图 7-13 (a) 位于介稳态区（上部）和非稳态区（下部）时相分离体系内涨落的“瞬时图象”示意图。随时间延长（箭头所示）稳定地长大的非稳涨落用阴影区表示。(b) $\bar{c}=0.1$ 时从无限高温度急冷至 $T/T_c=0.6$ 后不同时间的结构因子 $S(q, t)$ 与波矢 q 的关系。所选参数是二元合金三维 Ising 模型的典型参数。所示数据为式 (7-54) 至 (7-56) 的数值计算结果［据 Binder 等 (1978)］

(7-54) 描述的也是热平衡条件下的浓度涨落，只是分裂反应和凝结反应之间必须满足精细平衡条件

$$S_{l+l',l'}n_{l+l'}=c_{l,l'}n_l n_{l'}\equiv W(l,l') \tag{7-55}$$

• p. 429 •

其中 n_l 为平衡时的集团浓度，$W(l, l')$ 为平衡时集团反应矩阵。如果合金中原子随机分布的 n_l $(t=0)$ 恰好就是众所周知的渗流问题 (Stauffer, 1985) 中的集团分布时，n_l 和 $W(l, l')$ 无法明确赋值，但是可以通过看起来合理的假设来确定 (Binder, 1977; Mirold 和 Binder, 1977)。因此式 (7-54) 和 (7-55) 可以通过数值方法求解（参见图 7-12b)。一个必然的结果就是当 $t\to\infty$ 时 $\bar{n}(t)$ 将演化至共存线 $C^{(1)}_{coex}$ 处集团尺寸分布 n_l，其中 $c^{(1)}_{coex}=\sum_{l=1}^{\infty} ln_l$。这里剩余浓度 $\bar{c}-c^{(1)}_{coex}=\sum_{l=1}^{\infty} l\,[n_l(0)-n_l]$ 都为宏观的富 B 畴（浓度为 $c^{(1)}_{coex}$）所吸收，即对应于 $t\to\infty$ 时集团尺寸 $l\to\infty$ 的情况。在中期时段，将出现非单调变化的集团尺寸分布（图 7-12b)；极小值对应于成核理论的临界尺寸 l^* (Binder 和 Stauffer, 1976a)，而对应于较大集团尺寸处的极大值分布较宽的原因是那些已经成核的超临界集团在不断长大。$l<l^*$ 时集团尺寸分布基本上可看作是稍稍过饱固溶体的平衡尺寸分布。随时间延续，表征那些正在长大的超临界集团 $\bar{n}_l(t)$ 之峰值位置不断向大集团尺寸方向移动，与此同时系统过饱和度不断减小，直至 $t\to\infty$ 时峰位移至 $l\to\infty$。集团尺寸最终分为两类——较小尺寸集团表示过饱和富 A 背景基体中有浓度涨落，较大集团表示正在长大的富 B 畴——这一物理图像也可以通过分析式 (7-54) 和 (7-55) 得出 (Binder, 1977)。同时计算机模拟结果也非常清楚地揭示了相分离过程的这一物理图像(Marro 等,

1975；Rao 等，1976；Sur 等，1977）。

• p. 430 •

式（7-54）和（7-55）中成核长大和凝结事件都表现为特殊事件（Binder，1977），这两式可以作为理解成核向失稳分解渐进式转变的基础（Binder 等，1978）。在介稳态区域非稳定涨落密度（即尺寸 $l>l^*$ 的“临界”和“超临界”集团）是非常小的（图 7-13a），因为成核能垒 $\Delta F^* \gg k_BT$。而另一方面，在失稳临界点附近有 $\Delta F^* \sim k_BT$，因而非稳态涨落密度要高得多；这时将不再是 ΔF^* 而是浓度守恒限制涨落的长大。另外，正在长大的集团周围局域 c（$\boldsymbol{x}$，t）将降低，从而不再会有新的集团能够继续长大。鉴于这种集团之间“被排除空间”的交互作用，将会形成准周期变化的浓度场［图 7-13（a），下部］，这一图像大致上与卡恩的浓度波波包概念相同。只是后者并非独立地长大，而是存在强烈的交互作用；所以将那些大的集团看作是相互独立的物体比之看作是浓度波将更为合理。

当直接从集团尺寸分布 $\bar{n}$（t）来计算结构因子 S（$\boldsymbol{k}$，t）时我们就可以看到集团图像和浓度场图像其实是同一物理现象的双重描述。引入条件概率 g_l（$\boldsymbol{x}$），它表示在一个 l 集团中如果位置 $\boldsymbol{x}'$ 为 B 原子占据时位置 $\boldsymbol{x}+\boldsymbol{x}'$ 也为 B 原子占据的概率，可以得到（Binder 等，1978）

$$S(\boldsymbol{k},t)=\sum_{l=1}^{\infty} l n_l(\mathrm{t})\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\{g_l(\boldsymbol{x})-\bar{c}\}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}) \tag{7-56}$$

对 $g_l(\boldsymbol{x})$ 作一些简单假定就可以得到 $S(\boldsymbol{k},t)$，如图 7-13(b)所示。所得的 $S(\boldsymbol{k},t)$与实验结果（图 7-5a）、微观模型计算机模拟（图 7-5b，c）以及 Langer 等（1975）关于失稳分解的近似非线性理论（图 7-9，下部）定性相符。

在相图的临界点附近成核与失稳分解之间的转变总是渐进式的（图 7-14）；而对于交互作用程 r 很大的体系则存在一平均场临界区域［式（7-53）］，在此区域内这种渐进式转化只限于失稳临界点附近的一个很窄的范围。在此范围之外非稳区内失稳分解的线性化理论只在初始阶段才有效，而非经典成核理论则只在介稳态区域内有效，此时那些分叉微粒开始成核了，只是它们在开始长大之前必定是密实的（Klein 和 Unger，1983；Unger 和 Klein，1984；Heermann 和 Klein，1983a，b）。这种“经典”成核和非经典“失稳”成核间相互转换分界线本质上决定于形成一临界核心所需克服的自由能垒 Δf^* 在数量级上要满足 r^3（$1-T/T_c$）$^{1/2}\gg 1$ 这一条件（图 7-15a）。因此，当接近非平均场临界区域时这种“失稳成核”区域必定会消失（图 7-15b）。

• p. 432 •

应该强调的是虽然图 7-14 所示的温度浓度相图绘出了这些区域之所在，此相图只适用于相分离的初期阶段。从式（7-51）应该可以看出这一点。此式有效的时段最多不过局限在 $R_m t \approx \ln r$ 数量级（r 在这里用点阵间距来量度）。可见失稳分解的线性化理论在实验上验证是非常困难的事情（参见 7.4 节）。上述思想直接的证据来自于 Heermann（1984a）应用中程 Ising 模型进行的计算机模拟（参见图 7-16 和 7-17）。因为就 Ising 模型而言容易得到有关 R（k）的模拟结果，将理论与模拟结果进行比较无须引入任何可调参数！图 7-16 示出确实存在一时段，当体系远离失稳临界线时观测到在此时段内初始涨落随时间按指数增长［式（7-23）］，而且速率 R（k）确实符合理论预言。

注意到要判断那些交互作用程很大却有限的物理系统并非那么容易。实际上真正所

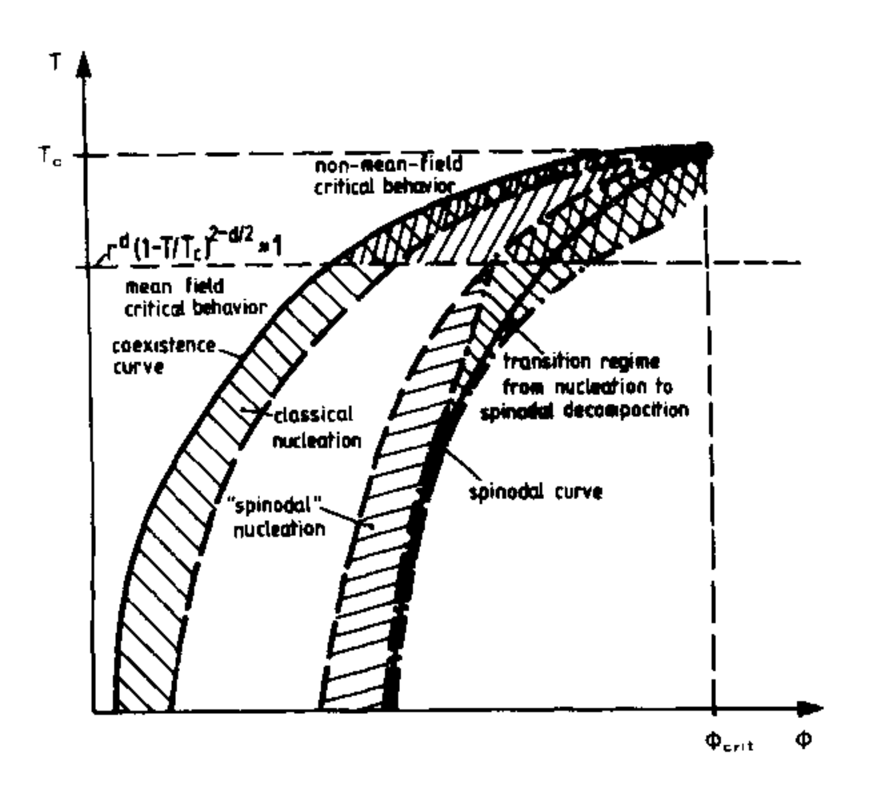


图 7-14　二元AB混合物相图的不同区域，图中所示是温度 T 和B组元体积分数 ϕ 组成的平面的一部分（只绘出了体积分数 $\phi<\phi_{crit}$ 的部分，因为相图是围绕轴 $\phi=\phi_{crit}$ 对称的）。图中水平的断续直线将非平均场临界区域（上部）和平均场临界区域（下部）分开。两实的曲线分别为两相共存线（左边）和失稳临界线（右边）。在失稳临界线两侧的两根点虚线划分出成核和失稳分解间可以相互渐进转换的区域。失稳分解的线性化理论应该在这些点虚线右侧区域有效。共存曲线和左侧虚线间的区域为经典成核理论适用的区域［密实微粒，图 7-1 (b)］。右边的虚线和左边的点虚线之间为“失稳成核”区域（分叉微粒）［据 Binder (1984b)］

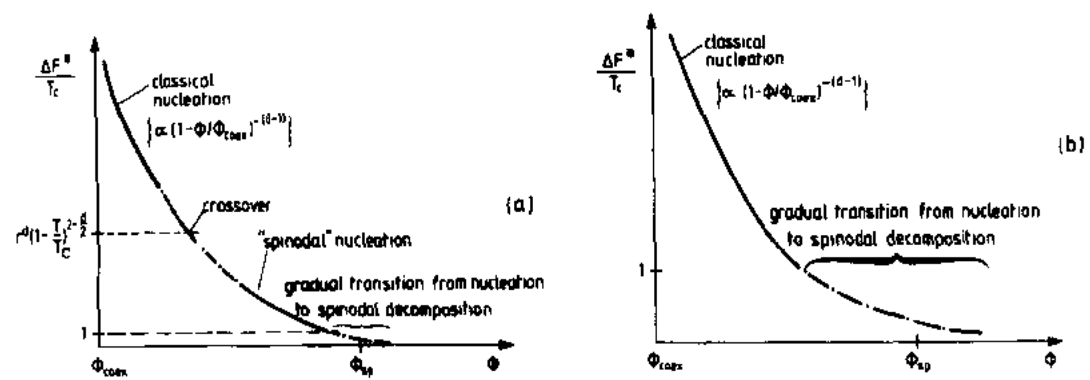
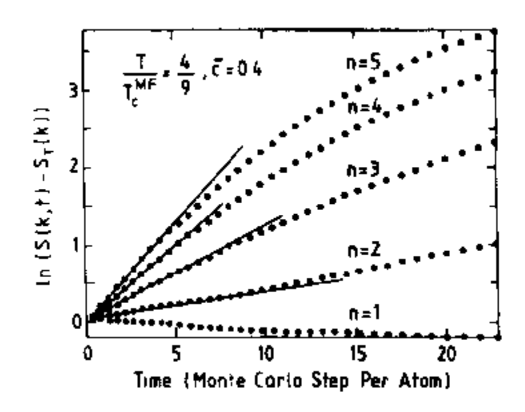
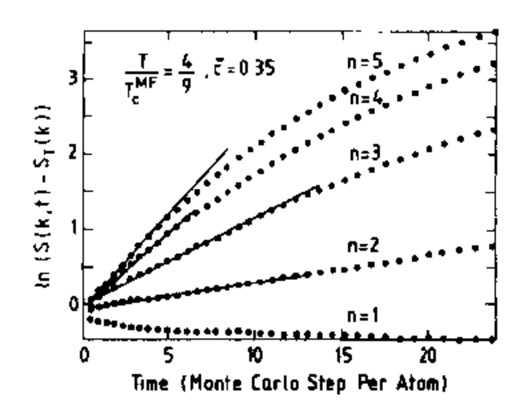


图 7-15　成核自由能能垒示意图(a)针对 d 维合金系统的平均场临界区域而言，即 $r^d(1-T/T_c)^{(4-d)/2}\gg 1$；(b) 针对非平均场临界区域，即 $r^d\ (1-T/T_c)^{(4-d)/2}<1$。在 $\Delta F^*/k_BT_c\approx 1$ 时成核和失稳分解之间相互转换是渐进式的［据 Binder (1984b)］

需的是有关相关长度的平均场结果中预因子应该很大［式 (7-46)］，事实上也已经认定分子质量很大的聚合物这一预因子是很大［式 (7-40)］。之所以如此是因为对于聚合物而言





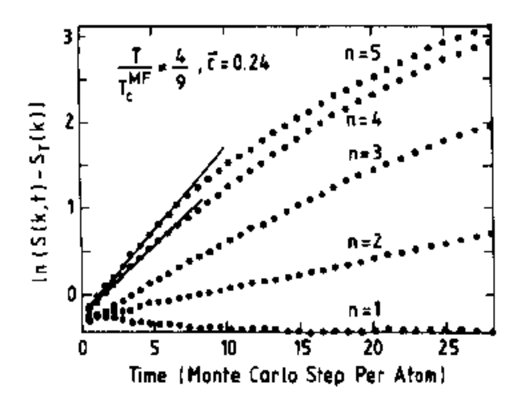


图 7-16 一体积为 60^4 的简单立方 Ising 点阵从无穷高温度急冷到温度 $T=(4/9)\ T_c^{MF}=(4/9)\ qJ/k_B$ 后其球平均结构因子与时间的对数关系，这里每一自旋与周围的 $q=124$ 个近邻交互作用，交互作用强度均等为 J。图中示出三个浓度 $\bar{c}$ 的情况，所示数据对应于五个最小波数 $k_n=2\pi n/60$。在最初时间区段的实直线表示指数生长拟合，从而得出因子 $R(k)$［据 Heermann (1984a)］

式(7-32)中的梯度能系数来自于自由分布的环片结构，并无式（7-4）所示的所谓交互作用程之平方的物理意义。不过，注意到在 $N_A=N_B=N$ 时我们或许可以根据下列恒等式关系将式（7-33）和（7-32）与式（7-4）和（7-6）联系起来

$$\Delta\mathscr{F}_{\text{polymer}}\equiv\frac{1}{N}\Delta\mathscr{F}_{\text{small molecules}}$$

$$\chi\equiv2\,\frac{T_c}{T}\frac{1}{N},\ r^2\equiv\frac{2}{3}Na^2 \qquad (7\text{-}57)$$

• p. 433 •

同样成核势垒 $\Delta\mathscr{F}^*/k_BT\gg1$ 这一条件就不再是式（7-52），而是

$$1\ll N^{1/2}\left(1-\frac{\chi_{\text{crit}}}{\chi}\right)^{1/2}\left|1-\bar{c}/c_{sp}(T)\right|^{3/2} \qquad (7\text{-}58)$$

同理，在失稳临界线的非稳态一侧存在相似的判据（Binder、1983），只是式（7-58）左侧的 1 将由 $\exp(2R_mt)$ 代替，如式（7-51）一样。可以推知，在链长 N 很大时失稳临界线在宽度为 $N^{-1/3}$的区域范围内被抹去了。

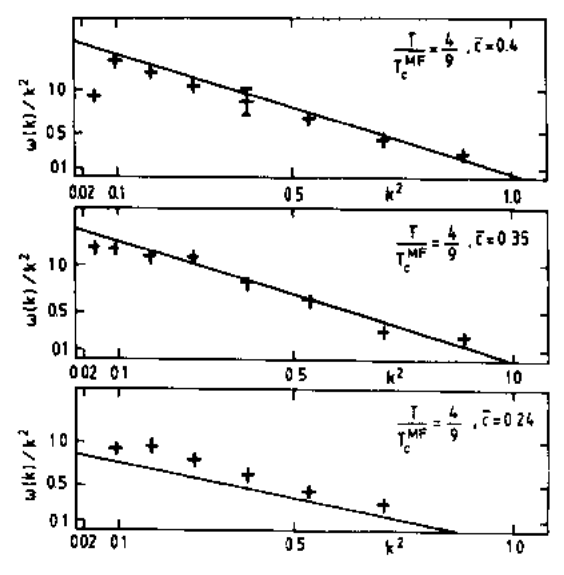


图 7-17 从图 7-16 所示数据作出的 Cahn 图 $R(k)/k^2\sim k^2$。十字叉为 Monle Carlo 模拟结果，而直线则来自于线性化理论。注意到这里 $c_{sp}(T)\approx0.127$［据 Heermann (1984b)］

根据以上结果，可以相当满意地断言，对于聚合物而言失稳分解的卡恩线性化理论其有效性确实得到了令人信服的实验证明（参见 7.4.4 节）。

7.2.6　迈向失稳分解非线性理论和粗化理论

在上一小节已经表明失稳分解线性化理论有效的时间区段的确很短，如果它还真的有效的话。由此可知有必要考虑非线性效应。在 r 很大时系统的理论处理工作只能是按 $1/r$ 进行幂指数展开（Grant 等，1985）。这一理论相当复杂，目前尚只有 $\bar{c}\sim c_{crit}$[①]时的结果发表。不过它明确地揭示出不同波数浓度波间存在耦合。

到目前为止如果说是近似的却也是最常用的理论算是 Langer 等提出的解耦理论（1975）。该理论导出了严格的概率分布函数 $\rho_1[c(\boldsymbol{x})]$,$\rho_2[c(\boldsymbol{x}_1),c(\boldsymbol{x}_2)]$等等的运动方程。这里 ρ_1 为位置 $\boldsymbol{x}$ 处浓度为 c（$\boldsymbol{x}$）的概率大小，ρ_2 则为对应的两点函数。不出所料，ρ_1 的运动方程含有 ρ_2，而 ρ_2 的运动方程则含有三点相关函数 ρ_3，依此类推，所以出现了运动方程的无限嵌套。

这种嵌套可以通过对两点函数［$\delta c(\boldsymbol{x})-\bar{c}$］采用下列近似实现解耦：

$$\rho_2[c(\boldsymbol{x}_1)c(\boldsymbol{x}_2)]=\rho_1[c(\boldsymbol{x}_1)]\rho_2[c(\boldsymbol{x}_2)]\cdot\left\{1+\frac{\langle\delta c(\boldsymbol{x}_1)\delta c(\boldsymbol{x}_2)\rangle_{\mathrm{T}}\delta c(\boldsymbol{x}_1)\delta c(\boldsymbol{x}_2)}{\langle(\delta c)^2\rangle_{\mathrm{T}}\langle(\delta c)^2\rangle_{\mathrm{T}}}\right\}\quad(7\text{-}59)$$

式（7-59）来源于如下考虑：如果位置 $\boldsymbol{x}_1$ 和 $\boldsymbol{x}_2$ 处的浓度不存在关联，则概率 ρ_2 应简单地表为单点概率的乘积。采用这种写成相乘因子的近似办法对此进行修正因此将正比于两点相关函数$\langle\delta c(\boldsymbol{x}_1)\delta c(\boldsymbol{x}_2)\rangle_{\mathrm{T}}$。利用这种方法，式（7-59）就能给出关于概率 ρ_1 的封闭运动方程。假定粗晶粒化自由能具有朗道形式（式（7-5）和（7-8）），就可以对此方程求近似解。通过自适应调节系数 A、B 和 r 以使终态平衡可以在非平均场临界区域内得到正确的描述。

这种理论处理也曾用于处理非守恒序参数的动力学问题（Billotet 和 Binder，1979），并且对这一近似之有效性也进行过仔细的研究（也请见 Binder 等，1978）。最后的结果也可以构造成与式（7-27）相似的形式，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}S(\boldsymbol{k},t)=-2Mk^2\left\{\left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{\mathrm{T},\bar{c}}+a(t)+r^2Tk^2\right]S(\boldsymbol{k},t)-k_{\mathrm{B}}T\right\}\quad(7\text{-}60)$$

这里所有的非线性效应完全包含在修正项 a（t）之中，而此修正项本身与 S（$\boldsymbol{k}$，t）的依赖关系也是非线性的。

• p. 434 •

如上所述，式（7-5）和（7-8）中的系数 A，B 和 r 要进行调整以使得共存曲线，临界散射强度和相关长度（在共存曲线上）的临界行为互相能够重复

$$(c_{\mathrm{coex}}^{(1)}-c_{\mathrm{crit}})/c_{\mathrm{crit}}=\hat{\mathrm{B}}\,(1-T/T_{\mathrm{c}})^{\beta}\quad(7\text{-}61\mathrm{a})$$

$$\chi_{\mathrm{coex}}=\hat{\mathrm{C}}\,(1-T/T_{\mathrm{c}})^{-\gamma}\quad(7\text{-}61\mathrm{b})$$

$$\xi_{\mathrm{coex}}=\hat{\xi}\,(1-T/T_{\mathrm{c}})^{-\nu}\quad(7\text{-}61\mathrm{c})$$

这里 $\hat{\mathrm{B}}$、$\hat{\mathrm{C}}$、$\hat{\xi}$ 为适当选取的临界幅值，而 β、γ 和 ν 则为相应的临界指数（Stanley，1971；Binder，1990）。现在已经清楚，非线性效应的强度是由一参数 f_0 之倒数来控制的，在一

① 原文为 $\bar{c}-c_{crit}$，恐有误——译者注。

d 维系统中这一参数在 T_c 附近可以表示为（Billotet 和 Binder，1979）：

$$f_0 \sim \hat{\xi}^d \hat{B}^2 \hat{C}^{-1} (1-T/T_c)^{\gamma+2\beta-d\nu} \tag{7-62}$$

在非平均场临界区域，复标度关系 $d\nu=\gamma+2\beta$（Kadanoff，1976）消去了式（7-62）所包含的温度依赖关系，而且两尺度因子普适性（Stauffer 等，1972）还意味着临界幅值的比值 $\hat{\xi}^d \hat{B}^2/\hat{C}$，从而意味着 f_0 是一数量级为一的普适常数（Billotet 和 Binder，1979），即 $f_0 \approx 9.45$。而另一方面，如果我们考虑的是体系急冷至平均场临界区域，则再行通过调整式（7-8）中的系数 A 和 B 并应用式（7-61a—c）所给出的平均场结果，即是 $\beta=1/2$，$\gamma=1$ 和 $\nu=1/2$ 及 $\hat{\xi} \sim r$，我们就得到

$$当\ r^d(1-T/T_c)^{(4-d)/2} \gg 1\ 时, f_0 \sim r^d(1-T/T_c)^{(4-d)/2} \tag{7-63}$$

可以看到此时 f_0 简单地与金兹堡判据中的参数成正比，所以是很大的。但当 r^d $(1-T/T_c)^{(4-d)/2} \gg 1$ 时 f_0 过渡到非平均场临界区域中的普适常数 $f_0 \approx 9.45$。

图 7-18 所示为 f_0 取两个不同值时体系结构因子随时间演化情况。这里再一次对结构因子和时间使用了标度 $\hat{S}=r^2k_c^2S$ 和 $\tau=2Mr^2Tk_c^4t$，而 $q=40k/(2\pi kc)$。可以看到当 $f_0 \approx 9.45$ 时线性化理论如预料的那样从一开始就是无效的。f_0 很大时线性化理论在最初阶段则确实有效，与模拟结果相一致（图 7-16）。事实上式（7-60）中标度有效二阶导数 $\mu_-(T, t)$ 与时间的依赖关系也给出了相同的结论

$$\mu_-(T,t) \equiv 1+a(t)/[\partial^2 f/\partial c^2]_{T,c} \tag{7-64}$$

（请参见图 7-19）。只要 $\mu_-=1$ 非线性效应就可以忽略，而 μ_- 下降就是非线性效应存在的标志，因为 $a(t)$ 恒为负。$\mu_-(T, t)$ 的物理意义在于它表征了实际的 $k_c^2(t)$ 与 Cahn-Hilliard 理论的计算值只比，k_c 在这里对应于式（7-60）改变符号的位置。图 7-19 意味着即使非线性效应非常强，Cahn-Hilliard 理论预言的 k_c^2 与实际 k_c^2 间最多相差两倍因子；由此可知，Cahn-Hilliard 理论在数量级上估算最初不稳定的波长区间肯定是有效的。

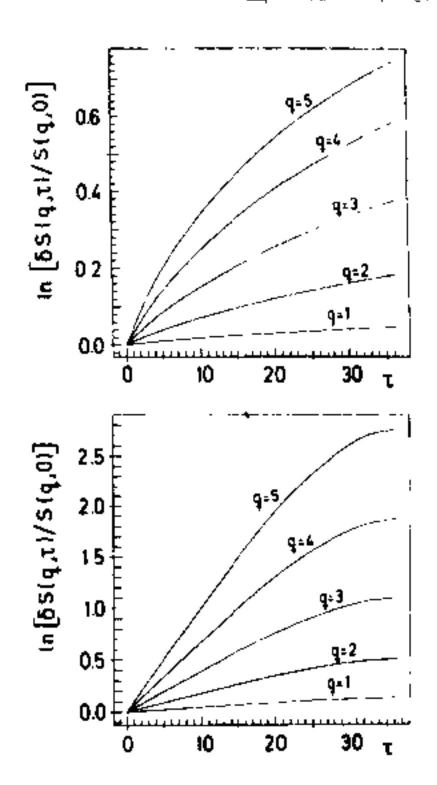


图 7-18 浓度为 c_{crit} 的系统从无限高稳度急冷下来时对应五个不同 q 取值的 $\ln\{[\tilde{S}(q,\tau)-\tilde{S}_T(q)]/\tilde{S}_{T_0}(q)\}$ 与约化时间 τ 间关系曲线，上图 $f_0=9.45$，下图 $f_0=9450$［据 Carmesin 等 (1986)］

• p. 435 •

对于短程力作用系统，$f_0 \approx 9.45$，在临界急冷条件下（图 7-9，下部），早期结构因子与实验结果（图 7-5a）和模拟结果（图 7-5b 和 c）吻合得相当好。但是，Langer-Baron-Miller（LBM）近似在远离临界点淬火情况下就不是那么有效了（Binder 等，1978）。这一理论在某一失稳临界曲线附近再一次表现出出乎逻辑的奇异性，只是这一失稳临界曲线与 CHC 近似的平均场失稳临界曲线并不重合，而是位于共存曲线附近的某一重整化浓度处。失稳临界曲线的这种偏移事实上并不奇怪，因为化学势的有效二阶导数也是经过重整化过的（图 7-

19)。LBM 近似给出的失稳临界位置完全不合逻辑——它的确切位置依赖于粗晶粒化处理步骤。当浓度位于共存曲线和失稳临界曲线之间，即位于介稳态区内时，$t\to\infty$的结构因子 $S(\boldsymbol{k},t)$ 将达到饱和值 $S(\boldsymbol{k},\infty)=k_BT/[(\partial^2f/\partial c^2)_{T,c}+a(\infty)+r^2Tk^2]$，这就是介稳态平衡条件下涨落散射的 Ornstein-Zernike 计算结果（Binder 等，1978）。

LBM 理论另一个问题是虽然它近似地描述了相分离初期的非线性效应，但是却无法描述粗化行为的开始。Binder (1977) 揭示出在非稳态区域应有 $S(k,t\to\infty)\to k^{-2}$，且结构因子的峰值位置 $k_m(t)$ 按下列规律向小 k 方向偏移：

$$k_m(t)\sim t^{-1/4} \qquad (7\text{-}65)$$

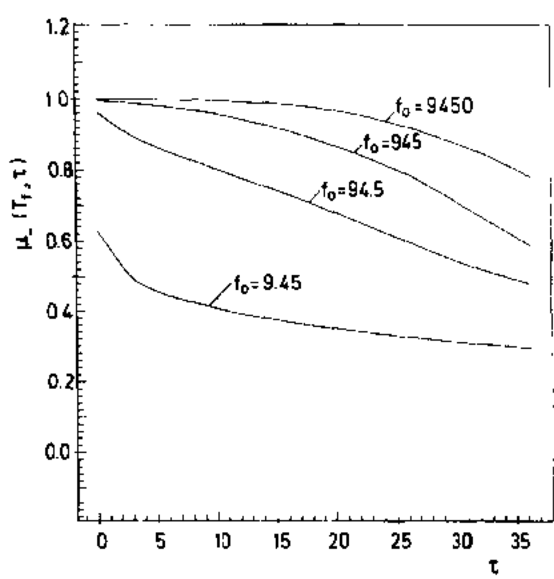


图 7-19 f_0 取四个不同值时重新约化的有效二阶导数 $\mu_-(T_f,t)$（见式 (7-64)）与约化时间 τ 的关系。注意到，只有在 $\mu_-(T,t)\approx1$ 时 Cahn-Hilliard-Cook 近似才是准确的。当 $f_0=9.45$ 时初始值 $\mu_-(T,0)=0.65$［据 Carmesin 等 (1986)］

另一不同的理论处理（Horner 和 Juengling，1979）避免了没有物理意义的极限 $S(k,t\to\infty)$ 出现，针对对称混合物体系它给出了正确的极限值为

$$S(k,t\to\infty)-k_BT/[(\partial^2f/\partial c^2)_{T,c^{(1,2)}_{coex}}+r^2Tk^2]\sim\delta(k) \qquad (7\text{-}65)$$

这里 δ 函数表示尺寸无限大的共存畴，而左侧括号内第二项则表示浓度分别为 $c^{(1)}_{coex}$ 和 $c^{(1)}_{coex}$ 的畴内浓度涨落导致的散射。然而，LBM 理论及 Horner 和 Juengling (1979) 理论都不能正确描述后期结构因子预料中的标度行为（Binder 和 Stauffer，1974，1976b；Binder 等，1978；Furukawa，1978)。如果从 $S(k,t)$ 中抽出畴内浓度涨落导致的散射部分，就可以得到

• p. 436 •

$$S(k,t)-k_BT/[(\partial^2f/\partial c^2)_{T,c^{(1,2)}_{coex}}+r^2Tk^2]\sim[k_m(t)]^{-d}\tilde{S}(k/k_m(t)) \qquad (7\text{-}67)$$

这里 $\tilde{S}(\mathfrak{z})$ 为标度函数，将在后面讨论，特征线度 k_m^{-1} 对固体混合物将按 Lifshitz 和 Slyozov (1961) 及 Wagner (1961) 提出的规律（常称之为 LSW 理论）长大

$$k_m^{-1}(t)\sim t^{1/3},t\to\infty \qquad (7\text{-}68)$$

而对流体二元混合物其渐近长大规律为（Siggia，1979）

$$k_m^{-1}\sim t,t\to\infty \qquad (7\text{-}69)$$

用唯象方法得到的这些集团长大规律有可能与诸如式 (7-54) 所给出的"集团动力学"理论相联系（参见 Binder (1977)，Mirold 和 Binder (1977)，Binder 等，(1978))。Langer 和 Schwartz 的理论 (1980) 及 Kampmann 和 Wagner (1984) 的理论也是基于类似的思想。然而，Lifshitz-Slyozov 理论 (1961) 本质上仍然是平均场理论，它只在新相体积分数 ϕ $[\phi\equiv(\bar{c}-c^{(1)}_{coex})/(c^{(2)}_{coex}-c^{(1)}_{coex})]$ 接近于零时才有效，在此基础上针对体积分数有限情况所作的更基本的理论推广工作尚未取得进展，而且也是目前非常活跃的研究领域。所存在

的问题是需要考虑正在长大的集团周围扩散场统计涨落和相关性。Tokuyama（1988）最近对此问题作了简要的评述。不过，这里也应该提及基于标度思想（Furukawa，1978，1984，1985a，1988）和重整化群概念（Lai 等，1988）所发展的其它理论。注意到长期以来有关这一问题诸多方面的依据结论都相互矛盾（对早期工作的评述参见 Binder 和 Heermann，1985，Furukawa，1985a），而由于最近计算机模拟工作取得进展（Amar 等，1988；Gunton 等，1988；Gawlinski 等，1989；Huse，1986；Rogers 等，1988），现在至少有了一个似乎是基本一致的看法，那就是只要适合于用“自旋交换”动力学 Ising 模型（Kawasaki，1972）进行描述，式（7-68）对固体混合物都是正确的（无论新相体积分数为多大）。

谈到这一点时还必须提醒一个十分重要的方面：在本章中新畴析出导致的弹线场都被忽略了。众所周知这样的应变场效应会强烈影响相分离过程动力学（Khachaturyan，1983；Cahn，1961；Onuki，1989a，b）。式（7-67）和（7-68）明确假定正在长大的畴具有球状对称性（平均意义上），而弹性交互作用则会强烈影响后期阶段畴的形态（也请参见 Wagner 和 Kampmann（1990））。这一因素强烈限制了上面提到的粗化理论的适用范围。虽然弹性交互作用对相分离早期影响已在失稳分解线性化理论的框架下进行了处理（Cahn，1961；Onuki，1989a；7.3.3 节），我们尚未看到什么工作涉及到弹性交互作用对相分离后期动力学的影响。这种影响或许也与式（7-67）中 $S(\boldsymbol{k},t)$不是各向同性（甚至标度函数 $\tilde{S}$ 也依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的方向）这一事实有关（Simon 等，1984）。

流体系统则没有这种问题。不过，理论处理则因另一类长程交互作用而变得复杂起来，这就是水力学背流交互作用。如果针对特定浓度场 $c(\boldsymbol{x})$ 的概率分布 $\rho(\{c(\boldsymbol{x})\},t)$ 来写出刘维方程，则其形式为

• p. 437 •

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\{c(\boldsymbol{x})\},t)=\mathscr{L}\rho(\{c(\boldsymbol{x})\},t) \tag{7-70}$$

其中刘维算子 $\mathscr{L}$ 包含项 $\mathscr{L}_A$，对固体合金也有这一项，另一项 $\mathscr{L}_{HD}$则包含描述水力学交互作用的 Oseen 张量 $T_{\alpha\beta}$

$$\mathscr{L}=\mathscr{L}_A+\mathscr{L}_{HD} \tag{7-71a}$$

$$\mathscr{L}_A=-M\int d\boldsymbol{x}\,\frac{\delta}{\delta c(\boldsymbol{x})}\nabla^2\left[\frac{\delta}{\delta c(\boldsymbol{x})}+\frac{\delta F}{\delta c(\boldsymbol{x})}\right]$$

$$\mathscr{L}_{HD}=2\iint d\boldsymbol{x}d\boldsymbol{x}'\frac{\delta}{\delta c(\boldsymbol{x})}\nabla c(\boldsymbol{x})\cdot\mathbf{T}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\cdot\nabla' c(\boldsymbol{x}')\left[\frac{\delta}{\delta c(\boldsymbol{x}')}+\frac{\delta F}{\delta c(\boldsymbol{x}')}\right] \tag{7-71b}$$

和

$$T_{\alpha\beta}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')=\frac{1}{8\pi\eta}\left[\frac{1}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|}\delta_{\alpha\beta}+\frac{1}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^3}(x_\alpha-x'_\alpha)(x_\beta-x'_\beta)\right] \tag{7-71c}$$

这里 η 为剪切粘度。Kawasaki 和 Ohta（1978）将 LBM 解耦理论应用于二元流体。他们的结果与原始的 LBM 理论主要的不同表现在 $k_m(t)/k_m(0)\ll 1$；不过，在达到相分离的后期两理论均不再有效，因为它们只能计及早期的非线性效应，此时 $k_m(t)/k_m(0)\approx 1$。尚无理论工作能正确可靠地描述从早期向后期阶段的转变过渡，注意到在后期式（7-69）假定是成立的。

一个有意义的推广是处理存在流动的情况下流体混合物失稳分解，例如层流剪切流动（Onuki 和 Kawasaki，1978，1979）或紊流流动（1984，1989c）。在流动很弱时，散射

形态将不再是标准失稳分解那样的环状形态，因为浓度涨落现在已是各向异性的了。聚合混合物情况下还存在另一类效应，因为聚合物环受流动影响而具有延展性和取向性（Pistoor 和 Binder，1988a，b）。所有这些现象在此都不加考虑。

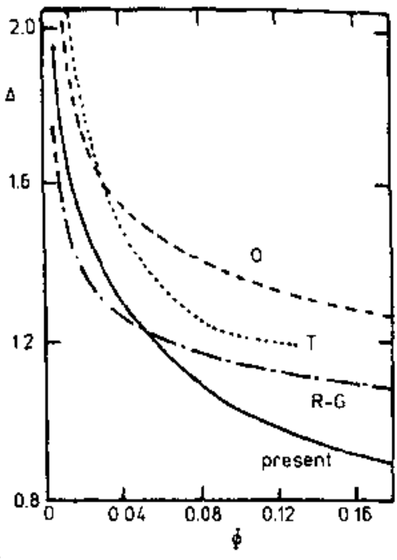


图 7-20　根据几个最近提出的理论算得的标度函数 $\tilde{S}$（式（7-67））半宽度 Δ 对少数相体积分数 ϕ 的依赖关系［Ohta（1984）（O），Tomita（1984）（T），Rikvold 和 Gunton（1972）（RG），Furukawa（1985b）（present）；据 Furukawa（1985b）］

我们现在再回来对式（7-67）的标度函数 $\tilde{S}(\mathfrak{z})$ 作简短讨论；其理论工作仍然是当前研究的课题（图 7-20）。Rikvold 和 Gunton（1982）采用了式（7-56），他们遵从 Binder 等人（1978）的工作，但对正在长大集团的周围贫乏区作了更接近实际的描述。不过很明显，他们的模型只是定性的。而 Furukawa（1984，1985a，b），Ohta（1984），Tomita（1984）和 Tokuyama 等（1987）及其他人则进行了更彻底的尝试。例如，Furukawa（1984）给出了一个被广泛用来与 Al—Zn 合金实验结果进行过比较的方程

$$\tilde{S}(\mathfrak{z})\sim\frac{\mathfrak{z}^2}{\bar{\gamma}^2/2+\mathfrak{z}^{2+\bar{\gamma}}}\qquad(7\text{-}72)$$

对远离临界区域的急冷过程（集团区）有 $\bar{\gamma}=d+1$，而对临界区域（渗流区）有 $\bar{\gamma}=2d$。$\tilde{S}(\mathfrak{z})$ 仅在“集团区”内表现出“Porods 规律”（Glatter 和 Kratk），即

$$S(\boldsymbol{k},t)\sim k^{-(d+1)}$$

• p. 438 •

虽然有些有关 $\tilde{S}(\mathfrak{z})$ 的实验数据（对多晶材料而言）与式（7-72）定性吻合，但我们还是要强调仍有许多问题未解决：

(i) 实际情况下单晶体的标度函数 $\tilde{S}(\mathfrak{z})$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的方向有关，正如 Simon 等人（1984）的实验所证明的，随后在计算机模拟中也观测到的那样（Milchev 等，1988；Yaldram 和 Binder，1989）。在诸如式（7-15）等连续介质理论中点阵的各向异性被忽略了，其中的项如

$$-Mr^2k_BT\nabla^4c(\boldsymbol{x},t)$$

显示出球状对称性，而立方对称时则给出对应项为

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^4+\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^4+\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^4\right]c(\boldsymbol{x},t)$$

在“集团区”内，上面所提到的理论都是论及球状微粒，而实际的沉淀相形状则反映出存在按 Wulff 构造给出的界面张力各向异性（Wortis，1985）。而且，如上所述弹性交互作用效应也应该予以考虑（参见 7.3.3 节）。Doi 等（1988）讨论了强烈弹性交互作用可能会减慢后期粗化过程的实验证据。

(ii) 体积分数接近于将“集团区”和渗流区区分开来的渗流转变点时，$\tilde{S}$ $(\mathfrak{z})$ 的行为我们还知之甚少（参见 7.2.8 节）。

最后，我们提一下 Furukawa (1984) 给出的流体混合物中 q_m 对 τ 的相互关系：

$$(q_m^{-1}-1)[\sqrt{A^*/B^*}\arctan(\sqrt{B^*/A^*}/q_m^{-1})-\arctan(\sqrt{B^*/A^*})]=B^*\tau \quad (7\text{-}73)$$

式中 A^* 和 B^* 为可调常数。

7.2.7 有限急冷速率的影响

到目前为止理论工作和已讨论过的模拟工作都假定系统从无限高温度 T_i 瞬时急冷至最后温度 T_f。具体到实际实验研究，这种处理是过分理想化了。常常发生的情况是失稳分解早期阶段在温度不断下降的连续冷却过程中已经结束。虽然我们相信"急冷处理过程"对描述分解后期行为的普适标度结构函数（式（7-67）到式（7-69））没什么影响，但是它却会显著地影响相分离的早期和中期阶段。很不幸，一般说来这样问题就变得复杂了，因为从 T_i 到 T_f 整个温度区间热力学函数和迁移率 M (T) 的变化都会影响到相分离行为。正因为如此，相对来说处理这一问题的理论工作就比较少（Houston 等，1966；Carmesin 等，1986）。这里我们只引用 Carmesin 等(1986)模型计算的某些结果，因为 Houston 等（1966）只考虑了初始状态涨落而没有计及急冷过程所经历过的中间态，而这种近似处理我们不认为是合理的。

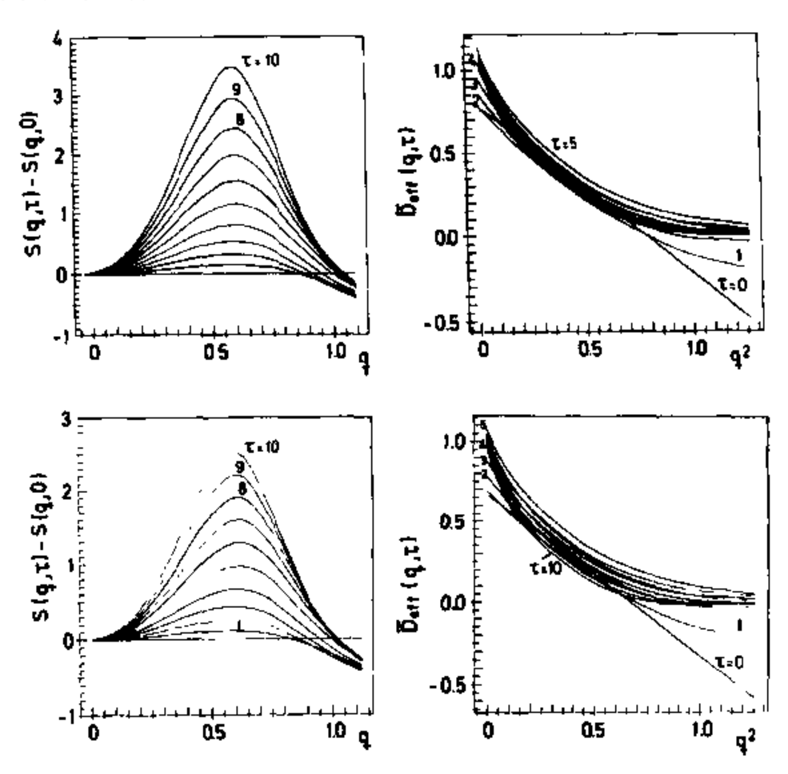


图 7-21 按正文中描述的进行步进式急冷后标度结构函数（左边）和归一化扩散常数 $\tilde{D}_{eff}$ $(q,\tau)\equiv q^2\mathrm{d}\,[\ln\tilde{S}\,(q,\tau)]\,/\mathrm{d}\tau$（右边）分别与 q 和 q^2 的关系。上部为 CHC 近似的计算结果，下部为 LBM 理论结果，图中分别示出了十个约化时间时的数据 [据 Carmesin 等 (1986)]

• p. 439 •

作为一个例子看，在图 7-21 绘出了类似于图 7-9 中处理过的情况，不过这里不是连

续地从无限高温度淬火至 $T/T_c=4/9$，而是采取了几步进行：在 $\tau=0$ 时系统瞬时冷却到 $T_1/T_c=0.75185$，在 $\tau=1$ 时又冷却至 $T_2/T_c=0.67667$，$\tau=2$ 时在冷却至 $T_3/T_c=0.60148$，到 $\tau=3$ 时冷却至 $T_4/T_c=0.5263$，最后到 $\tau=4$ 时才冷却至 $T/T_c=4/9$，随后体系保持不再变化。这种阶梯式的急冷较之连续冷却更易于进行计算。忽略迁移率对温度的依赖关系将会使计算得到进一步的简化。比较图 7-21 和图 7-9 可以注意到两者的主要差别：即使采用 CHC 理论来计算，在不同时间 τ，$S(q,\tau)-S(q,0)$ 不再有共同的交汇点；而“Cahn 图”中除 $\tau=0$ 之外 $\tilde{D}_{eff}(q,\tau)$ 明显弯曲，尽管其与时间的依赖关系并不明显。注意到 LBM 理论计算所得不同时间的 $\tilde{S}(q,\tau)$ 也不再呈现明显峰值位置迁移；其原因在于开始阶段（在中介温度区段）较小的 q 位置获得较快的生长，而随后（最后一个温度区段）最快生长位置对应于较大的 q 值。这一过程发生刚好抵消了体系粗化趋势。这个例子说明在从实验数据来推断 CHC 理论的有效性时必须十分小心才是，因为体系终态的涨落效应，非线性效应不断起作用和有限急冷速率效应的相互交叉十分复杂，为了分别理解所有这些效应必须进行极为精确的实验测量和积累相关体系的详细知识。

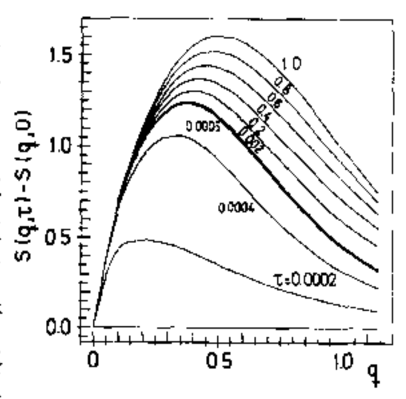


图 7-22 $E_{act}/k_BT=900$ 时体系连续急冷（在 $\tau=0.001$ 内从 $T_i=1.01T_c$ 线性冷却到 $T_f=0.99T_c$）后不同约化时间 τ 时的结构函数 $S(q,\tau)$ 与约化波矢 q 的关系曲线。上图为 CHC 理论结果；下图为 LBM 理论的结果［据 Carmesin 等（1986）］

上述效应在迁移率表现为热激活行为，即 $M(T)\sim\exp(-E_{act}/k_BT)$ 且 $E_{act}\gg k_BT_f$ 时将变得更为显著。作为第二个例子，我们再来考虑一个很窄的连续急冷过程，淬火在 $\tau=0.001$ 内从 $T_i=1.01T_c$ 到 $T_f=0.99T_c$，其间温度下降是线性的(图 7-22)。虽然这种近似计算的确是对瞬时急冷过程的有效近似，就象现实实验操作所能达到的那样，但当选择 $E_{act}/k_BT_c=900$ 时，在如此短的急冷时间内相分离进行的程度比随后相分离早期($\tau\leqslant1$)阶段所进行的还要明显。此时 CHC 理论和 LBM 理论所揭示的行为定性上是一样的—仅结构因子的绝对尺度有很大的不同。

• p. 440 •

7.2.8 互联沉淀相组织和孤立微粒，渗流转变

到明确为止对相分离所形成结构的描述都集中在急冷后时间 t 时等时结构因子 $S(\boldsymbol{k},t)$ 的行为，而现在我们开始注重与描述实空间结构。图 7-2 中已经绘出了相分离后期或中期体系存在两类不同的行为组态，它们的形成决定于少数相的体积分数 ϕ。在 ϕ 小时，少数相总是局限为相互完全分开的独立集团；而 ϕ 较高时我们观察到渗流互联网络（就图 7-2 而言，我们认为是各向同性体系，像流体或玻璃混合物；对晶态固体而言沉淀相的形状反映出共存相间界面自由能的各向异性，弹性交互作用甚至会使得沉淀相形成

规则排列而非随机分布)。

· p. 442 ·

这些正在生长的结构形态上的差别常常(不正确地)与成核长大和失稳分解间的差别联系起来;所以才会有生长结构的渗流就是失稳分解之标记的观点,而完全分离的畴结构总被假定一定是由成核长大所致。不过我们坚持认为成核与失稳分解只对于相分离的早期才有意义,它们的区别决不能与沉淀相形貌上的区别相联系,后者决定于相分离的中期和后期过程;即使出现完全分开的畴结构,却可能是失稳分解机制的结果,而某一按成核机制弛豫的状态反而可能与富 A 基体上 B 原子互联渗流微结构相对应。因此,一方面成核和失稳分解相互间存在过渡区域,另一方面在有限 B 原子集团和从体系一端边界延展至另一端边界的渗流集团(图 7-23)区域之间存在分界线,过渡区域和分界线事实上必定相互交叠(图 7-24)。图 7-24 绘出了分子场计算的失稳临界线和短程系统中成核与非线性失稳分解机制间渐渐过渡的实际区域,其中系统近似由 $\Delta F^{*}_{\mathrm{MF}}=10k_{\mathrm{B}}T$ 到 $\Delta F^{*}_{\mathrm{MF}}=k_{\mathrm{B}}T$ 之间区域定义,而 $\Delta F^{*}_{\mathrm{MF}}$ 为成核势垒的平均场计算结果(在图 7-14 中我们忽略了过渡区从分子场计算值向共存线方向的偏移)。图中划出两条不同的势垒转变线,它们的出现依赖于观察系统的分辨率大小。假定分辨率很高,以致于单个原子都可以分辨(这就是图 7-12a 和图 7-23 所看到的情况)。则在单相区我们会遇到 $c_{\mathrm{p}}^{(\mathrm{corr})}(T)$ 处相关渗流问题的渗流转变。此线始于 $T\to\infty$ 时随机渗流的渗流浓度(对简单立方点阵有 $c_{\mathrm{p}}^{(\mathrm{random})}\approx 0.312$ (Stauffer, 1985)),随温度下降而向左侧弯曲直至在 $T/T_{\mathrm{c}}\approx 0.96$ 和 $\bar{c}\approx 0.22$ (Mler-Krumbhaar, 1974) 处相交于共存线。此线进入两相区内,呈现与时间相关的过渡现象,即 $c_{\mathrm{p}}^{(\mathrm{corr})}(T, t)$ (参见图 7-25)。因为 Hayward 等 (1987) 和 Lironis 等 (1989) 已经揭示出,对于某一浓度,体系组态在时间间隔 $t_1<t<t_2$ 内是渗流的,而在 $0\leqslant t_1$ 和 $t\geqslant t_2$ 时就不再是渗流态。如果浓度下降至一临界浓度,此时 $t_1=t_2$ (当浓度进一步降低时就完全没有渗流),或者浓度增加直至另一临界浓度,此时 $t_2\to\infty$。当浓度进一步增加,体系在时间超过 t_1 时开始出现渗流并在其后一直保持渗流状态。

· p. 443 ·

如果所研究的体系分辨率水平要差得多,则情况会有不同;在后期,体系分离为长度尺度为 $k_{\mathrm{m}}^{-1}(t)$ 的共存两相[式 (7-68) 和 (7-69)],其浓度分别由共存曲线的两个分支 $c_{\mathrm{coex}}^{(1)}$ 和 $c_{\mathrm{coex}}^{(2)}$ 给定。这时有意义的是按比点阵间距 a 大得多的长度尺度来考虑渗流现象。假定我们将体系分为线度为 L 的元胞[式 (7-1)],满足 $a\ll L\ll k_{\mathrm{m}}^{-1}(t)$。则大多数元胞的浓度将会接近于 $c_{\mathrm{coex}}^{(1)}$ 或 $c_{\mathrm{coex}}^{(2)}$。此时我们可以将集团定义为浓度落在区间 $[c_{\mathrm{coex}}^{(2)}-\delta c/2, c_{\mathrm{coex}}^{(1)}+\delta c/2]$ 的近邻元胞组成,我们就也可以研究这些集团是否是相互完全分离的还是构成一无限的渗流网络。因为 $l\ (t\to\infty)\to\infty$,在此极限条件下我们也可以取 $L\to\infty$,从而有 $\delta c\to 0$。由此在粗晶粒化渗流问题上,我们的观点就不再是模棱两可的。预料这种"宏观渗流"将在少数相体积分数达到一临界值 ϕ_{p} 时出现,它并不依赖于温度。所以宏观渗流的浓度线可以简单地写成

$$c_{\mathrm{p}}^{(\mathrm{macro})}=c_{\mathrm{coex}}^{(1)}+(c_{\mathrm{coex}}^{(2)}-c_{\mathrm{coex}}^{(1)})\phi_{\mathrm{p}}$$

而且它必定终止于临界点处。图 7-24 中也示意地画出了这条线。注意到这条线借助于对两共存线间"衬度"(即折射率的差别)很敏感的手段来实验观测,例如借助于光或电子显微镜来观测。

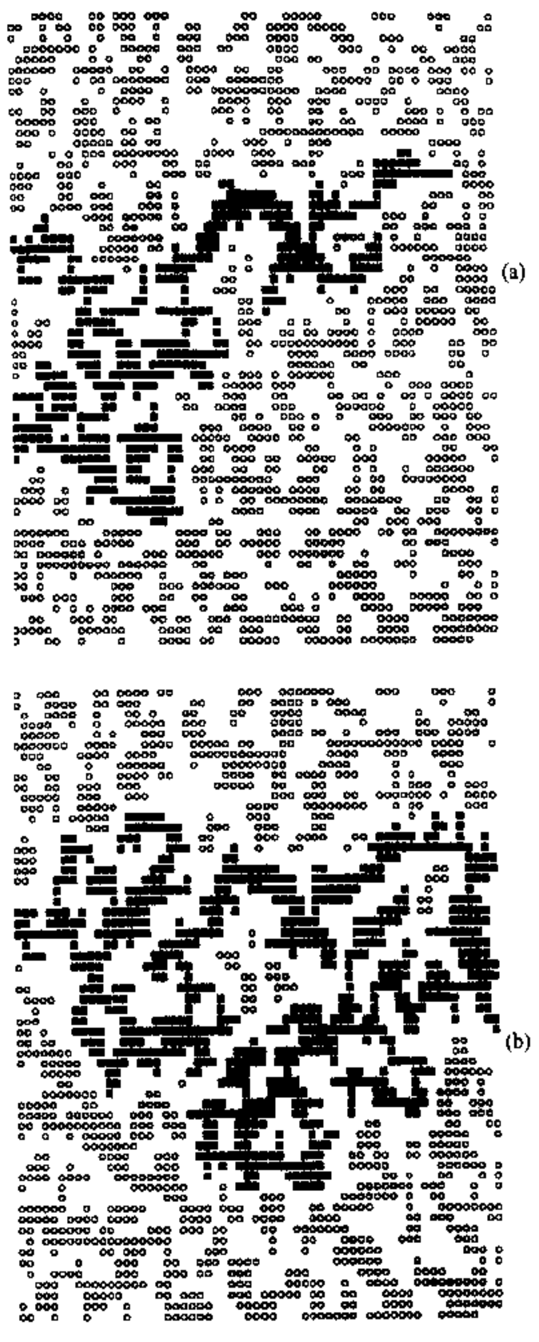


图 7-23　一二元合金最近邻 Ising 正方点阵模型从随机的初始组态急冷至 $T/T_c=0.5$ 时的“瞬时图象”，$\bar{c}=0.50$，(a) $t=0$，(b) $t=40$MCS。图中 A 原子占据的位置未画，而 B 原子占据的位置标为白圆圈（如果属于系统中最大的集团则用黑框表示）。注意到对于正方点阵随机渗流的临界浓度为 $c_p^{(random)}=0.59$ (Stauffer，1985)，因此体系的初态仍然未达到渗流态。系统演化按 Kawasaki (1972) 所定义模型的转变概率通过随机的 A-B 最近邻对互换来实现，这保证了体系向热平衡态趋近。还注意到在 $t=40$MCS 时渗流集团已经通过 $t=0$ 时初始组态中已存在的中等尺寸集团的聚集而形成，这些集团通过“弱联接”而相连，其中当单体围绕着集团扩散并粘联上它们而构成“弱联接”［据 Hayward 等 (1987)］

这种在 $c_p^{(corr)}(T,t)$ 处发生“集团凝聚”成无限渗流网的现象对于集团尺寸分布 $\bar{n}_l(t)$

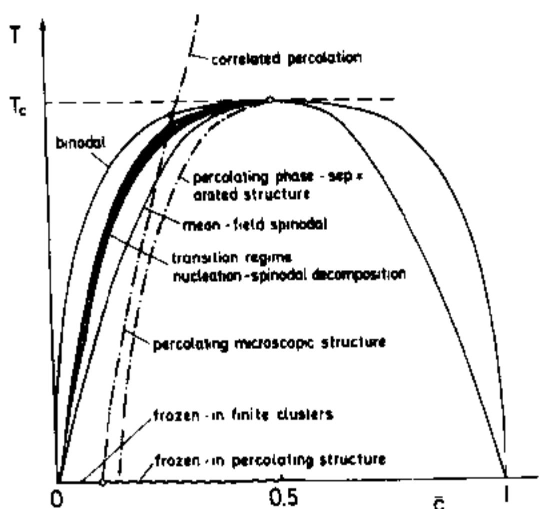


图 7-24 一二元混合物三维短程 Ising 点阵模型的示意相图（温度与浓度 $\bar{c}$ 的关系）。因为相图是关于线 $\bar{c}-c_{crit}=0.5$ 对称的，所以如果交换 A 和 B 的定义则相图中 $\bar{c}\leqslant0.5$ 的区域就给出了其全部信息。图中绘出了将单相区和两相区分开的共存线（“双稳临界线”）和平均场理论中将介稳态区与失稳区分开的平均场失稳临界线。这里平均场失稳临界线由方程 $(c_{crit}-c)/c_{crit}=\pm(1-T/T_c)^{1/2}$，其中 T_c 为实际临界温度。图中也给出了正文中叙述的短程系统中成核向失稳分解过渡区域之所在。点划线为渗流转变线，参见正文叙述［据 Hayward 等（1987）］

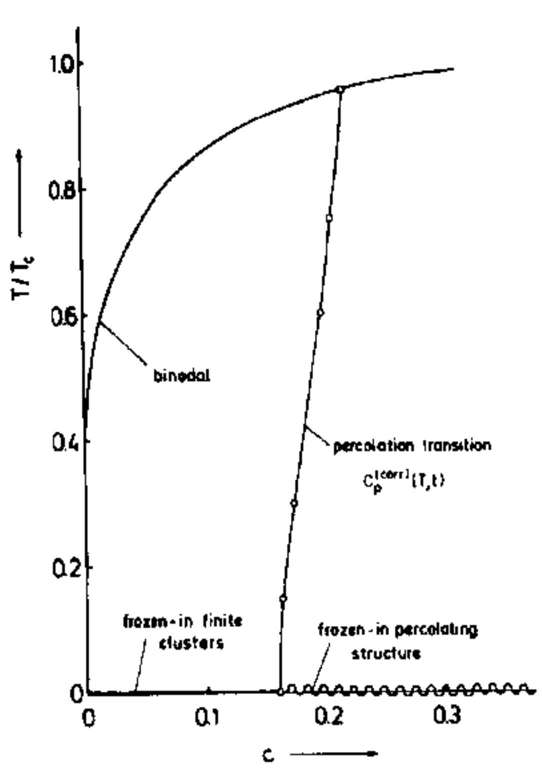


图 7-25 简单立方最近邻点阵气模型的部分相图，图中示出渗流转变线 $c_p^{(corr)}(T,t)$ 之所在，这里时间 t 实际指对相分离过程中 $t=80$MCS 到 $t=240$MCS 之间时间段的平均［据 Hayward 等（1987）］

有重大影响，而后者在式(7-54)的“集团动力学”模拟中已经用到。这一现象示于图 7-26，其中绘出了 $\bar{c}=0.156$ 的体系激冷到 $T=0$ 时 $\bar{n}_l(t)$ 与 l 的关系，此时体系趋向于冻结状态的集团尺寸分布。在双对数坐标系中 $\bar{n}_l(t)$ 曲线的曲率反映了指数变化规律，$\ln\bar{n}_l(0)\sim l$，而后期出现的直线行为则为渗流的幂指数律，$\bar{n}_l(t)\sim l^{-\tau}$。基于式（7-54）或相关模型（Langer 和 Schwartz，1980）的理论处理通常不考虑这种渗流问题。而这种渗流行为肯定会使得粗化理论在体积分数 ϕ 接近于 ϕ_p 时出现问题（图 7-20），这里粗化理论本质上将正在长大的微粒当作球来处理；这里请注意到，根据图 7-25 以及连续介质渗流临界体积分数约为 0.16（Scher 和 Zallen，1970）这一事

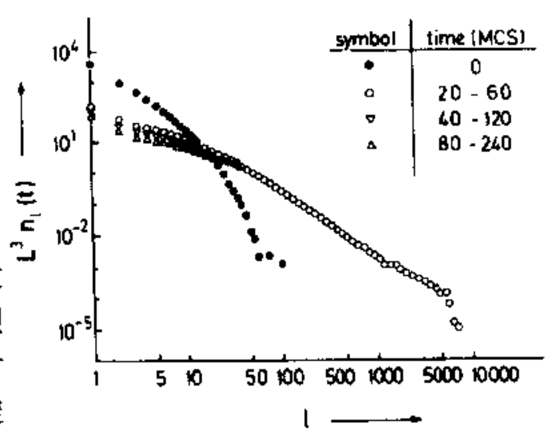


图 7-26 一 $L=40$ 的 L^3 点阵体系中集团尺寸分布。黑点表示简单立方点阵中 $\bar{c}=0.156$ 时对应于随机渗流问题的集团尺寸分布 $\bar{n}_l(0)$，而空心点则表示对所示时间间隔进行平均后得到的集团尺寸分布［据 Hayward 等（1987）］

实，我们有理由预计所有粗化理论仅在$\phi \ll 0.16$时方为可靠。$\bar{n}_l(t) \sim l^{-\tau}$这一渗流行为还与导致式(7-67)和(7-68)成立的标度行为相冲突，标度行为意味着(Binder，1977，1989)有$n_l(t)=l^{-1}\tilde{n}(1 \cdot t^{-d/3})$，其中$\tilde{n}(\mathfrak{z})$为另一标度函数。不过，渗流转变对$S(\boldsymbol{k},t)$和$\tilde{S}(\mathfrak{z})$有多大影响目前尚不清楚。

7.3 推　　广

在7.2节中我们介绍了失稳分解理论的基本概念。其中仅考虑了具有混溶隙的二元混合物体系一般相图（图7-3b，7-14和7-24）。本节我们将简略地提及有序化动力学的有关现象（图7-3a），也会顾及有序化和相分离相互竞争的情况。对一些由此并发的复杂过程效应（杂质，有限尺寸和自由表面及弹性交互作用的效应）也会给予简略性的评价。

• p. 444 •

7.3.1 邻近三临界点的系统

如果一二元体系具有有序无序转变临界点线$T_c(\bar{c})$，则此线终止处会出现一三临界点$T_t(\bar{c}_t)$，在此三临界点之下会同时出现有序化和相分离(Griffiths，1970；Lawrie 和 Sarbach，1984)。描述这种现象同时需要两个序参数$\Psi(\boldsymbol{x})$和$c(\boldsymbol{x})$。这种情况出现的例子可以在某些磁性合金中找到，其中有序-无序转变描述的是磁有序化，在^{3}He-^{4}He混合物（这里Ψ描述的是超流序参数，因而必须取复量），合金以及表面吸附层中晶体学有序无序转变众所周知都呈现三临界点。对于合金系统，Allen 和 Cahn（1976，1979a，b）就Fe-Al合金首先讨论了三临界点系统中的相分离。Hohenberg 和 Nelson（1979）针对三临界的^{3}He-^{4}He系统将失稳分解的线性化理论作了漂亮的推广。对非线性效应的讨论仅只限于具有简单序参数弛豫动力学的模型系统（Dee 等，1981；San Moguel 等，1981）。这里我们仅简单提及^{3}He-^{4}He混合物的情况，因为对这类系统有最详细的实验工作（Hoffer 等，1980；Sinha 和 Hoffer，1981；Benda 等，1981，1982；Alpern 等，1982）。虽然^{3}He-^{4}He混合物系统在材料科学中没有什么实际应用，我们在这里将它们看作为研究三临界点附近相分离的模型系统。对此模型系统所提出的概念（以及实验检验）可以推广至更复杂的材料，例如三元混合物和磁性合金等。这里自由能函数的表达式就不再是式（7-4）和（7-8），而是

$$\frac{\Delta \mathscr{F}}{k_B T}=\int \mathrm{d}x\left\{\frac{1}{2}r_0|\Psi|^2+\frac{1}{4}u|\Psi|^4+\frac{1}{6}v|\Psi|^6+\frac{1}{2}r^2|\Delta\Psi(\boldsymbol{x})|^2+\right.$$

$$\left.\frac{1}{2}\chi_n^{-1}c^2+\gamma c|\Psi|^2-(\mu_3-\mu_4+\Delta_0)c+\frac{1}{2}l_0^2|\nabla c(\boldsymbol{x})|^2\right\} \tag{7-74}$$

式中r_0，u，v，χ_n^{-1}，l_0和γ分别为唯象系数，它们应该只与温度有关而与局域^{3}He浓度c无关，其中浓度是相对某个参考值而测量的，这一参考值决定了常数Δ_0的大小，μ_3和μ_4则分别为^{3}He和^{4}He的化学势。对于固定的c，T和$\Delta=\mu_3-\mu_4+\Delta_0$，体系静态平衡为下式：

$$F=\frac{1}{2}\tilde{r}|\Psi|^2+\frac{1}{4}\tilde{u}|\Psi|^4+\frac{1}{6}v|\Psi|^6+\frac{1}{2}\chi_n\Delta^2 \tag{7-75}$$

达到最小的状态，这里$\tilde{r}=r_0+2r\Delta x_m$，$\tilde{u}=u-2x_n\gamma^2$，而$c=\chi_n[\Delta-\gamma|\Psi|^2]$已从式中消去。当$\tilde{u}>0$时在$\tilde{r}=0$处出现正常流体向超流体的二级转变，而在$\tilde{u}<0$时转变则是一级的。临界点在$\tilde{u}=0$处。

对二元混合物而言需要导出的是单一浓度场c（$\boldsymbol{x}$，t）和Ψ（$\boldsymbol{x}$，t）朗之万方程（式(7-15)），而这里却需要两个方程。事实上熵密度S（$\boldsymbol{x}$，t）也需要计入（Hohenberg和Nelson，1979），所以计算变得复杂起来。不过因Ψ为非守恒量，它会弛豫得更快，因此可以假设这一序参量总是能及时调整到与局域平衡浓度c（$\boldsymbol{x}$，t）相对应的局域平衡态。这里不只是式（7-23）所示的简单指数函数，由于“第二声”模式将会出现附加的振荡项

• p. 445 •

$$S(\boldsymbol{k},t)=a_1e^{2R(\boldsymbol{k})t}+a_2e^{[R(\boldsymbol{k})-D_2k^2]t}\cdot\cos(u_2kt)+a_3e^{-2D_2k^2t}\cos(2u_2kt)+a_0 \qquad (7\text{-}76)$$

这里a_0，a_1，a_2和a_3为常数，而u_2为第二声速，D_2为其阻尼系数。在失稳区域R（$\boldsymbol{k}$）为正且在k较小时将不会太靠近三临界点，故R（$\boldsymbol{k}$）$-D_2k^2$也应为正。所以在式（7-76）右边除有与式（7-23）相似的第一项之外还有另一按指数增加的项，而且它随时间而振荡。这意味着在散射中存在“摇曳不定”的组份。不过，不能期望失稳分解的线性化理论会对$^3He-^4He$混合物有效，因为式（7-74）中的交互作用程r和l_0都不能说很大。尽管如此，却应该注意到，三临界系统的金兹堡判据（Ginzburg，1962）表明对三临界点而言平均场理论本质上还是有效的；故而非线性效应在$T\to T_t$时并没有变得很强，而且不同于式（7-51）和（7-52），预料在线性理论有效的条件下并无什么因子依赖于温度与T_t间差别大小。

对于三临界系统，实验和模拟结果（Sahni和Gunton，1980；Sahni等，1982；Ohta等，1988）已经表明在研究所涉及的所有时间区段都存在非线性效应，式（7-67）所示的标度行为为后期结构因子所满足。

7.3.2 初始无序组态中有序畴自发长大

有许多实例表明相变动力学包含有有序结构的自发形成。以某一合金如β-CuZn为例，它是Ising模式有序化的典型例子（Als-Nielsen，1976），设其从$T_0>T_c$急冷至$T<T_c$（图7-3a）。同样，最初均匀的无序态不是热力学稳定态，预料其中会形成有序畴。因为序参数符号无优先之分，不会出现对称性破缺场，体系的平均序参数$\overline{\Psi}$，$\overline{\Psi}=(1/V)\int d\boldsymbol{x}\Psi$（$\boldsymbol{x}$，$t$），将保持为$\overline{\Psi}=0$；这样具有两种序参数符号的畴形成几率相等。而且，（不利的）畴壁能将驱动畴结构粗化，这类似于失稳分解中所讨论过的粗化过程（7.2.6节）。

对畴长大过程初始阶段的描述与推导式（7-4）到（7-6）所作处理如出一辙。我们假定一类似于式（7-74）的自由能函数，其唯象系数为r_0，u，v和r

$$\frac{\Delta\mathscr{F}}{k_BT}=\int d\boldsymbol{x}\left\{\frac{1}{2}r_0\Psi^2+\frac{1}{4}u\Psi^4+\frac{1}{6}u\Psi^6+\frac{1}{2}r^2[\nabla\Psi(\boldsymbol{x})]^2\right\} \qquad (7\text{-}77)$$

这里我们再次强调序参数Ψ为非守恒量。故而不再能用式（7-10）和（7-11），体系趋向平衡的简单弛豫过程由下式描述：

$$\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=-\Gamma\tilde{\mu}(\boldsymbol{x},t)$$

$$\tilde{\mu}(\boldsymbol{x},t)=\delta\Delta\mathscr{F}(\Psi(\boldsymbol{x},t))/\delta\Psi(\boldsymbol{x},t) \tag{7-78}$$

其中 Γ 为某个合适的速率常数。还有，也要像式（7-14）到（7-17）那样将涨落考虑到方程之中，故其最后形式为

$$\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=\Gamma\left\{\left[\frac{\partial f_{cg}[\Psi(\boldsymbol{x},t)]}{\partial\Psi}\right]_{T}-r^2k_BT\nabla^2\Psi(\boldsymbol{x},t)\right\}+\eta_T(\boldsymbol{x},t) \tag{7-79}$$

• p. 446 •

这里随机力 $\eta_T(\boldsymbol{x},t)$ 应满足的关系为

$$\langle\eta_T(\boldsymbol{x},t)\eta_T(\boldsymbol{x}',t')\rangle=\langle\eta_T^2\rangle_T\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')\delta(t-t')$$

$$\langle\eta_T^2\rangle_T=2k_BT\Gamma \tag{7-80}$$

同样地，分析的第一步就是线性化近似，与式（7-18）和（7-26）相似。结构因子现在定义为

$$S(\boldsymbol{k},t)=\langle\delta\Psi_{-k}(t)\delta\Psi_k(t)\rangle,$$

$$\delta\Psi_k(t)\equiv\int d\boldsymbol{x}[\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})]\Psi(\boldsymbol{x},t) \tag{7-81}$$

同样可以得到与式（7-23）相似的结果（De Fontaine 和 Cook，1971）

$$S(\boldsymbol{k},t)=S_{T_0}(\boldsymbol{k})\exp[2R(\boldsymbol{k})t] \tag{7-82}$$

其中

$$R(\boldsymbol{k})\equiv-\Gamma\left[\left(\frac{\partial^2 f_{cg}}{\partial\Psi^2}\right)_{T,\overline{\Psi}=0}+r^2k_BTk^2\right] \tag{7-83}$$

注意到在式（7-81）到（7-83）中 k 描述的是倒易空间中离超结构布拉格点 Q_B 的距离，Q_B 表征的正是这里的有序化。我们现在假定 f_{cg} 有式（7-77）所设的形式，满足 $u>0$ 和 $v>0$，且 $r_0=r'(T-T_0)$ 在 T_0 处改变符号[即这是标准的二级相变朗道表达式；参见 Stanley（1971）或 Binder（1990）]。由此

$$(\partial^2 f_{cg}/\partial\Psi^2)_{\overline{\Psi}}=r_0+12u\,\overline{\Psi}^2+30v\,\overline{\Psi}^2$$

在 $\overline{\Psi}=0$ 时等价于 $r_0<0$，即最初的组态总是非稳定的，在 $0<k<k_c$ 区间内所有模式 $\Psi_k(t)$ 都将增长，其中 k_c 仍由式(7-25)定义。不过式(7-26)在这里就不再适用，最大增长速率对应于 $k=0$，正如式(7-83)所示那样。

$u<0$ 时在 r_0 改变符号的 $T=T_0$ 处并没有发生相变，相变发生在更高温度 $T=T_0-3u^2/32r'v$ 处(Binder，1987)。在 $T_0<T<T_c$ 时 $\overline{\Psi}=0$ 是亚稳的，有序化反应又需要成核过程来启动了(Chan，1977；Fredrickson 和 Binder，1989)。所以温度 T_0 在这里又起着失稳临界点的作用("有序化失稳线"；De Fontaine，1979)。已经就很多系统计算了热驱动一级相变失稳线，包括从诸如 Cu—Au 合金(De Fontaine 和 Kikuchi，1978)到块型共聚物的介观相分离转变(Fredrrickson 和 Binder，1989)。不过这里很重要的一点是要再一次注意到"有序化失稳线"也是一个平均场概念，与相分离失稳线一样有"误定义"之嫌。式(7-79)和(7-80)已经包含考虑了统计涨落和非线性效应，可以预料会再一次发现在有序化成核和式(7-82)和(7-83)所描述的"失稳有序化"机制(Cook 等，1969)之间转变是连续光滑的。另外，非线性效应将限制所预期的指数增长趋势，正如失稳分解情况下有同样的限制效应一样。

有序化和相分离的这种行为相似性也表现在长大后期阶段，这里有类似于式(7-67)

的标度：只是这里 $k_m(t)$ 表示的是峰的半宽度（与失稳分解不同，这里最快增长位置总是位于描述有序的布拉格峰位置 Q_B，即 $k=0$）。由于式(7-79)中的序参数 Ψ 是非守恒的，理论揭示了比式(7-78)快的长大规律(Lifshitz，1962；Allen 和 Cahn，1979b；Ohta 等，1982)

$$k_m^{-1}(t)\sim t^{1/2} \tag{7-84}$$

• p. 447 •

对存在有序无序转变的二元合金或在具有恒定覆盖面积的表面吸附层中，浓度守恒（或密度分别守恒）可能会改变长大规律式［式（7-84）］：Sadiq 和 Binder（1984）提出在某些类型畴壁内的剩余浓度（或各自剩余密度）可能会使得长大规律再一次回归到 Lifshitz-Slyozov 型式上来，即式（7-68）。这一观点的可靠性尚无定论（Binder 和 Heermann，1985；Binder 等，1987）。图 7-27 和图 7-28 示出了在二维合金正方点阵模型计算机模拟中得到的一些实例，点阵中最近邻和次近邻位置上的 A—B 对有排斥交互作用。在 $\bar{c}=0.5$ 时有序化形成两组元（2×1）结构：即有四种畴，位于基态下完全的 A 原子列和 B 原子列交替排列，就正方点阵而言这些原子列可以沿 x 方向或 y 方向。图 7-27 所示的是此模型系统中急冷实验模拟所得有序畴长大，图 7-28 所示则为求得的超结构布拉格峰强度增长。式（7-67）描述的标度行为得到很好的证实。对几个其它模型的模拟也给出了类似的结果（参见 Binder 等，1987；Furukawa，1985a；有关综述请见本卷的第 9 章）。

• p. 448 •

7.3.3 金属合金相变时急冷杂质，空位，维度下降和自由表面，弹性交互作用和电阻的影响

本小节我们提及一系列因篇幅原因不能深入进行讨论的问题，以引起注意。

(i) 急冷杂质

本章通篇我们只讨论了理想体系因自发涨落触发的相分离。而实际材料中总是存在杂质的。当然在流体中这些杂质是可动的（“退火缺陷”），因此它们就象复组元体系中的一稀的附加组元，而固体中这样的组元在我们感兴趣的温度下通常是不动的（“淬火缺陷”）。这种冷冻下来的无序或许有两种效应：在介稳态区域成核自由能势垒将下降从而启动异质成核（Zettlemoyer，1969）。在失稳分解或畴长大的后期，这种缺陷与畴壁将存在重要的交互作用。虽然到目前为止还是假定畴壁因毛细波激发能够自由移动，但随机分布的缺陷将构成限制界面移动的随机势。由于要求热激活克服这种势垒，所以在低温下畴壁的移动因这种杂质存在而显著降低。Grest 和 Srolovitz（1985）以及 Srolovitz 和 Grest（1985）对这一问题进行了模拟，而更多的工作则着重于自由场 Ising 模型动力学有关问题（有关评述参见 Villain，1985）。在以上所有系统中我们预料理想体系的长大规律［式（7-68）或（7-84）］在达到某一特征长度 l_c 前都是满足，而这一长度决定于淬火杂质的浓度 c_i（在 d 维空间有 $l_c\sim c_i^{-1/d}$）。当时间 t 远远超过条件 $k_m^{-1}(t)\,l_c\approx 1$ 所给定的时间时，长大规律预料满足对数关系（Villain，1985）

$$k_m^{-1}(t)\sim \ln t \tag{7-85}$$

• p. 449 •

除点缺陷之外由于扩展缺陷（例如位错，晶界）钉扎运动界面而导致弛豫过程从快长大律向慢长大律过渡也有类似的渡越行为。

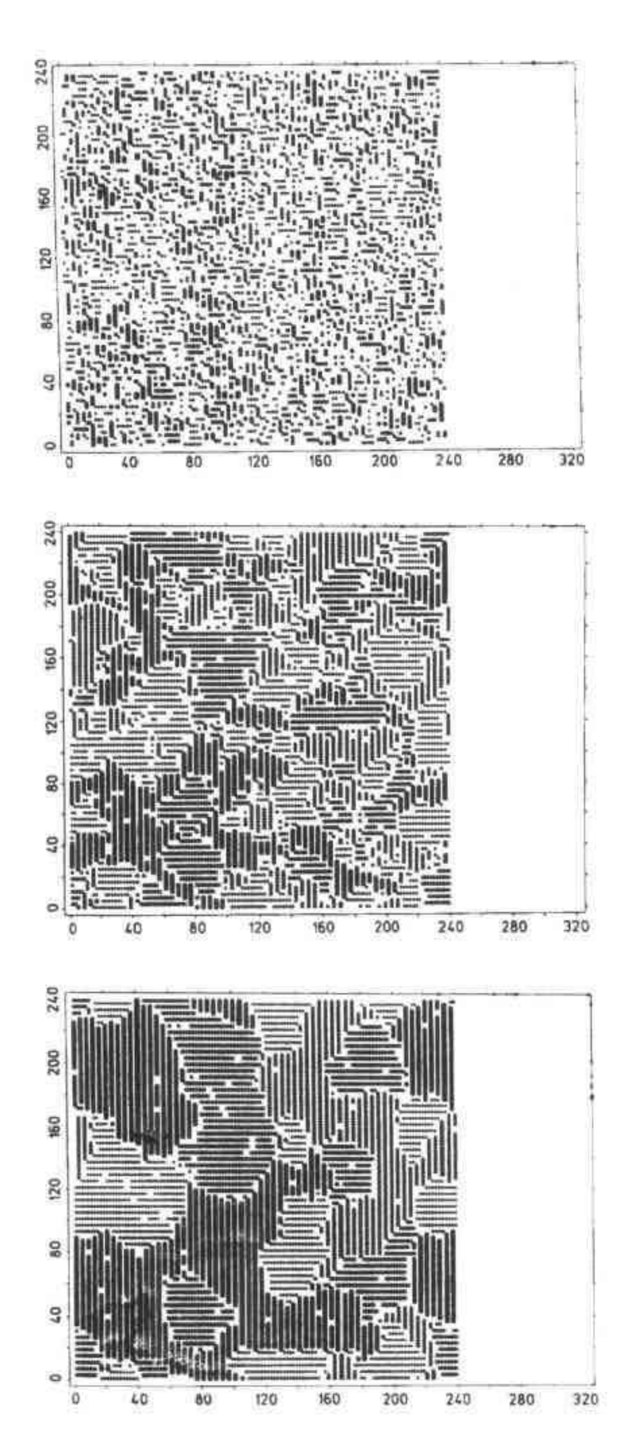


图 7-27　一合金在最近邻和次近邻位置上的 A--B 对间有排斥相互作用，$\varepsilon_{nn}=\varepsilon_{nnn}$，其 120×120 正方点阵模型有序化过程的计算机模拟所得出的“瞬时图像”如图所示。急冷是从无限高温度下的无序组态到 $k_BT/\varepsilon_{nn}=1.33$，系统 $\bar{c}=0.5$（（2×1）结构的二级平衡转变在 $k_BT_c/\varepsilon_{nn}\approx2.1$ 时发生）。体系通过最近邻的 A- B 互换（即 Kawasaki 模型（1972））而随时间演化。所示图像的时间分别是急冷后 10MCS（上图），200MCS（中图）和 1700MCS（下图）。图中只示出 B 原子（就某一 B 原子属于 1，2，3 或 4 型時而分别用四种不同符号来表示，参见图 7-28a），而 A 原子未画出［据 Sadiq 和 Binder (1984)］

(ii) 空位

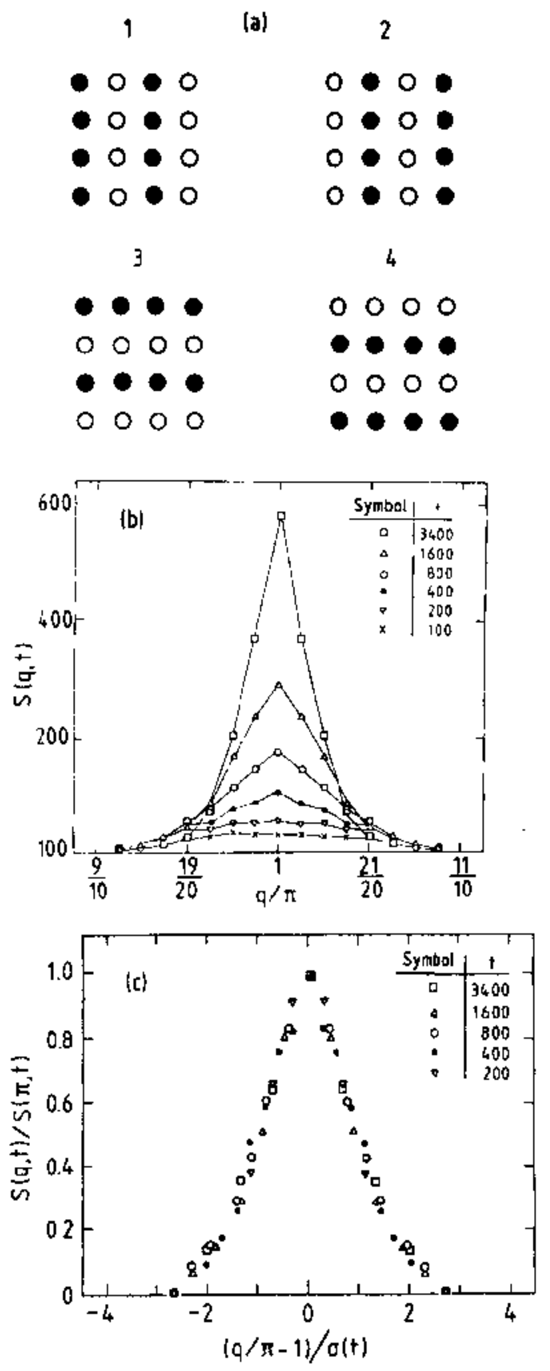


图 7-28 (a) 正方点阵上的二元AB合金（2×1）结构的四种类型的畴（1，2，3和1）。(b) 急冷后时间为t时超晶格布拉格散射的结构因子$S(\boldsymbol{q},t)$。因为点阵间距设定为一，故(2×1)结构的布拉格峰位置在($\pm\pi$,0)和(0,$\pm\pi$)处。图中只示出了$q_x=\pi$附近q_x处$S(\boldsymbol{q},t)$的变化。时间单位为每一位置一Monte Carlo步。数据来自图 7-27 所示的从$T=\infty$急冷到$k_BT/\epsilon_{nn}=1.33$后的计算机模拟结果。(c)图(b)所示数据的标度，其中结构因子$S(\boldsymbol{q},t)$经最大强度$S(\pi,t)$标度，而距布拉格峰的相对距离$q/\pi-1$经图(b)中各峰的半宽度$\sigma(t)$所标度[据 Sadiq 和 Binder(1984)]

就固体混合物而言，空位V对描述微观互扩散行为是非常重要的，因为扩散将通过空位机制而非直接的A—B互换来实现（Flynn，1972；Manning，1986）。所以在进行微

观描述时我们需要分别选 A 原子、B 原子和空位的浓度 $c_i^A(t)$,$c_i^B(t)$和 $c_i^A(t)$来作为动力学变量，而不再是单一的浓度变量 c_i 或浓度场 $c(\boldsymbol{x},t)$(式(7-1))。因为有 $c_i^V(t)\ll 1$，或许可以将问题简化到式（7-15)，只是这里迁移率 M 需与 A 原子和 B 原子跳到空位位置的跳动概率 Γ_A 和 Γ_B（还有空位浓度）联系起来。不过，由于空位运动的相关效应，问题变得困难起来，即使在无交互作用的情况下也是如此（Kehr 等，1989）。此时式（7-6)和(7-14)将导出一个互扩散系数 $D_{int}=M/[c(1-c)]$,即如果 D_{int}能够简单地与 Γ_A 和 Γ_B 以及平均空位浓度 $\bar{c}^V$ 联系起来就可以求得 M。虽然在 $\bar{c}^V$ 很小时 M 明显地正比于 $\bar{c}^V$,但计算机模拟(Kehr 等,1989)揭示出文献给出的 M 与 Γ_A 和 Γ_B 间简单的关系是不准确的。

最近对所谓的 ABV 模型中失稳分解所进行的计算机模拟(Yaldram 和 Binder,1989)显示此时结构因子的一般特征与直接交换 AB 模型的结果(图 7-5)几乎一样,只要调整时间尺度就可以近似实现两模型间相互替代。然而实际系统的行为或许要更为复杂;其中空位浓度无须守恒,在急冷过程中或许会产生许多空位,它们在随后退火时会移出表面而消失或者与间隙原子合并。如果出现这种情况,则有效迁移率 M 本身将依赖于急冷后的时间 t。还有,在平衡时富 A 畴和富 B 畴中的空位浓度或许不同,空位或许更易于富集于畴界。在 Yaldram 和 Binder(1989)的模拟中没有考虑这种情况,因为体系的静态性质假定对 A 和 B 是完全对称的,也不存在与空位有关的理论常数,不过这一模型对实际情况作了过分简化。这些问题的存在或许会使得对实验结果的解释变得扑朔迷离。

(iii)维度减小和自由表面

几种低维度模式也许值得讨论,例如,局限于多孔介质孔洞中的流体混合物失稳分解[有关评述参见 Goldburg(1988)],薄膜或表面吸附单层的失稳分解或有序化,非均质材料中小颗粒或晶粒的相分离。由 7.2 节应该很清楚的是体二维和体三维情况定性相似,尽管非线性现象通常在 $d=2$ 时比 $d=3$ 时更重要。特别是聚合物混合物,不同环片在 $d=3$ 时相互间穿透,而在 $d=2$ 时却非如此;因此对二维聚合物混合物就不存在平均场临界区域。

• p. 450 •

对小颗粒和薄膜我们则必须分清尺寸效应和表面效应,其中尺寸效应可借助于有限尺度标度理论来描述(Binder 等,1987)。通常在某一混合物表面某一组元的浓度与体块浓度相比偏高(出现"表面富集"的原因是壁与组元 A 和 B 之间的交互作用互不相同)。在共存曲线处,表面对某一组元,我们假定为 B 的这种择优选择也许会导致表面形成一润湿层(Dietrich,1988)。在两相共存区内,表面或许会因此导致另一类相分离机制:在富 A 的过饱和固溶体中不是通过形成富 B 的微滴来降低过饱和度,而是借助于富 B 润湿层在表面的铺展继而不断增厚来使固溶体过饱和度消失(Lipowsky 和 Huse,1986)。

在一多孔介质(或一凝胶)内,处于临界成份的二元混合物具有随机化学势差(De Gennes,1984)。因此会出现类似于上面提到的"随机场"模型中的缓慢弛豫过程(Villain,1985;Huse,1987)。

(iv)弹性交互作用

各向同性弹性介质是所能考虑的最简单情况。根据 Onuki(1989a,b)的工作,设位移场为 $u(\boldsymbol{x})$，我们假定浓度场 c 与 $\nabla\cdot\boldsymbol{u}$ 线性耦合

$$\Delta\mathscr{F}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\left[f_{cg}(c)+\frac{1}{2}r^2(\nabla c)^2+\alpha c\,(\nabla\cdot\boldsymbol{u})+f_{el}\right] \tag{7-86}$$

这里 α 是一唯象耦合常数，f_{el}为以 $c=0$ 作为参考态的弹性自由能密度

$$f_{el}=\frac{1}{2}K(\nabla\cdot\boldsymbol{u})^2+\frac{1}{4}\mu\sum_{ij}\left[\frac{\partial}{\partial\chi_i}u_j+\frac{\partial}{\partial\chi_j}u_i-\frac{2}{3}\delta_{ij}\nabla\cdot\boldsymbol{u}\right]^2 \tag{7-87}$$

式中，K 和 μ 为弹性模量，它们可能与浓度有关。在相分离态这一效应对畴的形态有重要影响。应用力学平衡条件

$$\partial F/\partial\mu_i=-\sum_j(\partial\sigma_{ij}/\partial\chi_j)=0$$

这里 σ_{ij}为弹性应力张量，可以导出一类似于式（7-18）的方程，写为

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta c_k(t)=-Mk^2\left[\left(\frac{\partial^2 f_{cg}}{\partial c^2}\right)_{T,\bar{c}}+r^2k_BTk^2+\tau_{el}(\hat{k})\right]\delta c_k(t) \tag{7-88}$$

式中 $\hat{k}=\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}|$为波矢方向的单位矢量，$\tau_{el}(\hat{k})$是因与弹性交互作用发生耦合导致对放大因子（式（7-21））的附近贡献。例如，考虑一单轴变形态，

$$\left\{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right\}=\begin{bmatrix}\lambda_{/\!/} & 0 & 0\\ 0 & \lambda_{\perp} & 0\\ 0 & 0 & \lambda_{-}\end{bmatrix} \tag{7-89}$$

• p. 451 •

假定 $K=K_0+K_1c$，$\mu=\mu_0+\mu_1c$，定义 $\hat{\alpha}=\alpha+K_1(\nabla\cdot\boldsymbol{u})$，我们有（Onuki，1989a）

$$\tau_{el}(\hat{k})=-\frac{1}{K_0+\frac{3}{4}\mu_0}\cdot\left[\hat{\alpha}+2\mu_1(\lambda_{/\!/}+\lambda\left(\hat{k}_x^2-\frac{1}{3}\right))^2-4\frac{\mu_1^2}{\mu}(\lambda_{/\!/}-\lambda_{\perp})^2\hat{k}_x^2(1-\hat{k}_x^2)\right] \tag{7-90}$$

可以看到，如果弹性常数 K 和 μ 与浓度无关（即 $K_1=\mu_1=0$），则 $\tau_{el}(\hat{k})$ 将与 $\hat{k}$ 无关，即失稳临界线只出现简单的平移（Cahn，1961）

$$\left(\frac{\partial^2 f_{cg}}{\partial c^2}\right)_{T,\bar{c}}=0\ 到\left(\frac{\partial f_{cg}}{\partial c^2}\right)_{T,\bar{c}}-\left(\frac{a}{K_0+4\mu_0/3}\right)^2=0$$

一般情况下，式（7-90）导致各向异性出现。我们可以利用这一理论来讨论失稳分解沉淀相的预期形状。所得结果看来与最近的计算机模拟相一致（Gayda 和 Srolovitz，1989）。

（v）相变金属合金的电阻

在金属合金中传递电导的准自由电子受到原子无序的散射。在玻恩近似的框架下，散射看作是弹性的，因浓度涨落所产生的剩余电阻 $\Delta\rho$ 可以表述为结构因子$\langle\delta c_{-k}(t)\delta c_k(t)\rangle$和准自由电子所感受到的有效势付立叶变换的卷积，即（Binder 和 Stauffer，1976b）

$$\Delta\rho=N\frac{e^2(Z_B-Z_A)^2m_{eff}^2}{(4\pi)^2\hbar^3n_{eff}a^4k_f^3}\cdot\int_{0<k<2k_F}\mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\frac{k}{(1+k^2/\kappa^2)^2}\cdot\left[\langle\delta c_{-k}(t)\delta c_k(t)\rangle-\bar{c}^2\delta(\boldsymbol{k})\right] \tag{7-91}$$

式中 e 为电子电荷，m_{eff}为其有效质量，N 为每 cm^3 的原子数，Z_A 和 Z_B 为两组元的原子序数，$\hbar$为普朗克常量，κ 描述的是库仑交互作用镜像。在式（7-91）中已假定费米球（其半径为 k_F）完全位于第一布里渊区内，无亚点阵有序化。

利用 Marro 等（1975）计算机模拟所得出的结构因子，Binder 和 Stauffer（1976b）指出在失稳分解过程中会在某处出现电阻最大。这容易理解，因为式（7-91）中主要的贡献来自于 k 较大时（与 κ 或 k_F 同量级的 k）。而随粗化进行，结构因子则只在较之小得多的 k 处出现最大。标度处理（式（7-67））表明

$$\Delta\rho(t) - \Delta\rho(\infty) \sim k_m(t) \sim t^{-1/3}$$

这种处理同样可以推广到有序化动力学上。对于这一问题和早期的有关理论与实验，我们可以参见 Binder 和 Stauffer（1976a）。

我们可以根据"浓度波"概念来描述浓度不均匀性，根据与时间相关的集团分布函数来描述浓度不均匀性的均平方振幅 $S(\boldsymbol{k},t)$（参见 7.2.5 节），这是描述浓度不均匀性的另一种途径，相应地电阻问题可以根据集团对电子的散射来进行描述（例如参见 Hillel 等，1975；Edwards 和 Hillel，1977）。对 Al—Zn 合金的电阻实测数据可以按此思路来定性解释（Luiggi 等，1980）。

谈到这一点，就也应提到电流大小会影响 Al—Si 合金（Onodera 和 Hirano，1986，1988）和其它合金相分离，只是目前尚不清楚如何解释这些现象。

• p. 152 •

7.4 实验结果概览

失稳分解的实验研究工作数目巨大：首先，失稳分解是纷繁复杂体系中广为发生的现象；其次，理论上对这一现象也极感兴趣，因此许多实验研究的目的在于检验某些理论概念。

本节不可能对所有这些实验进行全面综述。有关实验工作各个方面的详细评述可以在 Haasen 等（1984），De Fontaine（1979），Gerold 和 Kostorz（1978），Gunton 等（1983），Goldburg（1981，1983），Beysens 等（1988），Kostorz（1988），Hashimoto（1987，1988）和 Nose（1987）以及其它文章中找到。这里我们将只提及几个典型例子以说明上述理论一节中提到的诸点，同时也指出不同体系间的相似性以及不同的地方。

7.4.1 金属合金

某些合金中的旋节分解现象曾经广为研究，这些系统是 Al—Zn 合金（例如 Hennion 等，1982；Guyot 和 Simon，1982，1988；Simon 等，1984；Osamura，1988；Komura 等，1985，1988），三元 Al—Zn—Mg 合金（Komura 等，1988；Fratzl 和 Blaschko，1988），Ni 基合金如 Ni—Al，Ni—Ti，Ni—Cr 和 Ni—Mo（Kostorz，1988；也请参见 Kampmann 和 Wagner，1984），Al—Li 合金（Furukawa 等，1985，1986，1988；Livet 和 Bloch，1985；Tomokiyo 等，1988），Mn—Cu 合金（Gaulin 等，1987），Ni—Si 合金（Chen 等，1988），Fe—Cr 合金（Katano 和 Iizumi，1984）以及其它一些三元合金如 CuNiFe（Lyon 和 Simon，1987）。所有这些系统所得的结构因子看起来与图 7-5b 中所示的早期对 Au—Pt 合金研究所得数据（Singhal 等，1978）很相近。这些结果定性上也与非线性 LBM 理论和计算机模拟相一致，只是从未观测到线性化 Cahn 理论的特征标志［强度随时间按指数增加，$S(\boldsymbol{k},t)$的交汇点与时间无关，$S(\boldsymbol{k},t)$ 的最大值位置 k_m 与时间无关］。只有少数几个例子发

现在分解早期 k_m 与时间关系不大，例如在 $Mn_{67}Cu_{33}$ (Morii 等，1988) 中就是这样，这一事实曾经作为证明 Cahn-Hilliard-Cook (CHC) 理论有效的证据。考虑到 $k_m(t)$ 与时间无关也可能如非线性理论所指出的那样是连续冷却而非瞬时急冷的结果（7.2.7 节），我们觉得 CHC 理论是否能定量应用于任何金属合金体系尚无定论。我们肯定只要不是很靠近失稳临界线，CHC 理论对 $k_m(0)$ 和最初增长速率数量级的估计是正确的，正如其它理论模型一样（图 7-5c）。Guyot 和 Simon（1982）和 Hennion 等（1982）的实验对不同浓度的 Al—Zn 合金选择温度在失稳曲线之上和之下进行了测量，实验作得很漂亮。结果两种情况下的结构因子定性相同，正如已经预期的那样（参见 7.2.5 节）。这一经典的系列实验在我们看来确定无疑揭示出所谓的失稳奇异性对 Al—Zn 合金相分离动力学不起任何作用。注意到，虽然很清楚这一合金的有效势以短程为主；但是其中 Al 和 Zn 间的原子半径失配也确实很大，因此“共格相图”（因晶界形成使得弹性应变能未能释放）被压低到热力学（非共格）混溶隙下达 30K，相应地失稳曲线也作了类似的偏移，这一体系为上节提到过的弹性交互作用效应提供了一个例子（Cahn，1961；Onuki，1989a，b）。然而，尽管存在如此显著的长程弹性力，Al—Zn 失稳分解数据却与基于简单最近邻伊辛合金模型的蒙特卡洛模拟结果惊人地相似，而在此模型中所有弹性效应都未加考虑。

• p.453 •

结构因子在后期的标度行为［式（7-67）］以及 Lifshitz-Slyozov 指数 $x=1/3$［式（7-68）］都已有足够的实验证据。虽然有时发现指数偏小，例如 $k_m^{-1}(t)\sim t^x$ 中 $x\approx 0.13$ 到 $x\approx 0.2$（参见 Furusaka 等，1986；Osamura，1988），但是典型情况下所得数据的最长时间仅延长了十五倍。Katano 和 Iizumi（1984），Furusaka 等（1988）以及 Forouhi 和 De Fontaine（1987）发现在时间延长十五倍这一区段内 $x=1/6$，而其后出现一明锐转变，达 $x=1/3$。其它的实验工作［例如 Morii 等（1988）］也测定了时间经历三十倍尺度期间 $k_m^{-1}(t)$ 对时间 t 的关系，发现体系从最初阶段向最后阶段的转变要平滑得多，在最初阶段 $k_m^{-1}(t)$ 对 t 的 log-log 曲线是弯曲的，无法给出可定义的指数 x，而在最后阶段满足 Lifshitz-Slyozov 行为，$x=1/3$。Katano 和 Iizumi（1984）用来说明 $x=1/6$ 这一结果的物理机制是（Binder 和 Stauffer，1975）固溶体中富 B 集团表现出随机扩散运动，因为 B 原子会通过蒸发而随机地脱离集团并重新落脚于另一晶界位置，从而导致集团重心的小小偏移。由此得到的集团扩散率随集团尺寸增加而明显下降。当由此而假定两集团在随机运动中相遇而合并时，在 d 维空间中我们就得到 $k_m(t)\sim t^{-1/(d+3)}$。不过，尽管这一机制肯定存在，但是难说它能在某一确定的时间区段内占主导地位，因为 Lifshitz-Slyozov-Wagner（1961）机制将会与之竞争并至少将应该占主导地位很长时间。这一集团扩散凝聚机制原本是为解释 Monte Carlo 模拟中（Bortz 等，1974；Marro 等，1975）观察到的低指数现象而提出的。但是更新更准确的模拟（Huse，1986；Amar 等，1988）却与系统会连续接近渐近 Lifshitz-Slyozov-Wagner（1961）规律的观点相当地一致，不存在某一中间时段可以用不同指数 x 来很好地表征。事实上，所得数据可以应用 Huse（1986）提出的方程来拟合

$$k_m^{-1}(t)=A+Bt^{1/3} \tag{7-92a}$$

而 Lifshitz 和 Slyozov（1961）的原始公式为

$$k_m^{-3}(t)=A'+B't \tag{7-92b}$$

其中 A、B、A' 和 B' 为常数。式（7-92a）也可以通过定义长大规律有一个有效指数来解释，即

$$X_{eff}(t) \equiv d\{\log k_m^{-1}(t)\}/d(\log t) - \frac{1}{3}(1 - Ak_m(t))$$

在一些模拟（Amar 等，1988；Gunton 等，1988）和实验（Morii 等，1988；Chen 等，1988）工作中找到了支持这一规律的证据。

• p. 454 •

为了实验证明式（7-67）的标度函数 $\tilde{S}$（ვ）也曾进行了大量的尝试。图 7-29 所示为 Zn—Al 合金的典型数据。尽管结果与式（7-73）的一致性令人满意，但是在这里理论工作（Furusaka，1984）忽略了各向异性，Kamura 等（1985）对多晶试样的数据分析也忽略了各向异性。而单晶测量工作［Simon 等，1984；参见图 7-29（c）］则显示这各向异性十分明显。对 Ni-13at%Al 单晶的散射实验也看到了类似的各向异性（Kostorz，1988）。所以我们还不清楚图 7-29（c）中所示的理论工作与实验结果间在多大程度上保持一致。此时，我们还注意到这些实验数据还被用来研究 $\tilde{S}$（ვ）对体积分数的依赖性，如图 7-20 所示，不过数据分布看起来太分散了，难以对诸理论进行甄别（参见 Komura 等，1988）。考虑到图 7-20 所示诸理论都忽略了各向异性和集团渗流效应，进行这种比较的意义有多大尚值得商榷。

• p. 455 •

7.4.2 玻璃，陶瓷及其它固态材料

对诸如 Na_2O-SiO_2 之类玻璃体系的早期实验研究数据 Jantzen 和 Herman（1978）已经进行了评述。我们因此将注意力集中到最近的工作。虽然有些数据已经在失稳分解线性化理论的框架下进行了解释（参见诸如：Yokota，1978；Acuna 和 Craieich，1979；Craevich 和 Olivieri，1981），但是并非所有线性理论的结论都能在这些材料中得到定量证实，也不存在证明失稳曲线意义的证据。而尽管这类系统的各向同性性质很清楚使问题简化许多，结构弛豫参与耦合有时却需要考虑（Yokota，1978），这使得问题显著地复杂化了。

Craievich 和 Sanchez 研究了 B_2O_3—PbO（A_2O_3）玻璃在 $T=0.65T_c$ 时相分离的后期动力学，这里分离临界点是 $T_c\approx657$ C。实验在 12 到 400min 范围内测得了结构因子 $\tilde{S}$（ვ），发现式（7-67）在 $k_m^{-1}\sim t^x$，$x\approx0.23$ 时得以满足。与 Lifshitz-Slyozov 值 $x\approx1/3$ 相比这里指数 x 减小可能是式（7-92a）所示那样的过渡效应所致。在定性意义上体系所示行为与金属合金（7.4.1 节）及计算机模拟结果很相象。当然，非常有必要进行高精确度的研究，在时间上跨越许多个十倍，正如对金属合金以及一些流体和聚合物混合物体系已经作了的那样。

这里我们也提及应用含硼硅酸盐反应熔体的失稳分解来制造多孔石英玻璃；当熔体冷却至它的分离温度以下它就分解为富 SiO_2 相和富 B_2O_3 碱氧化物相。其中后者溶于酸，故能借助合适溶剂而将其溶解掉，从而留下完全穿透的微多孔玻璃。对这类材料已经进行了小角散射检验并在失稳分解理论框架下进行了解释（Wiltzius 等，1987）。

对许多玻璃和陶瓷材料都有报告定性地观测到由于失稳分解导致的局域尺度上的相分离。最近的例子包括快速淬火的 Al_2O_3—SiO_2—ZrO_8（McPherson，1987）和 SiC—AlN

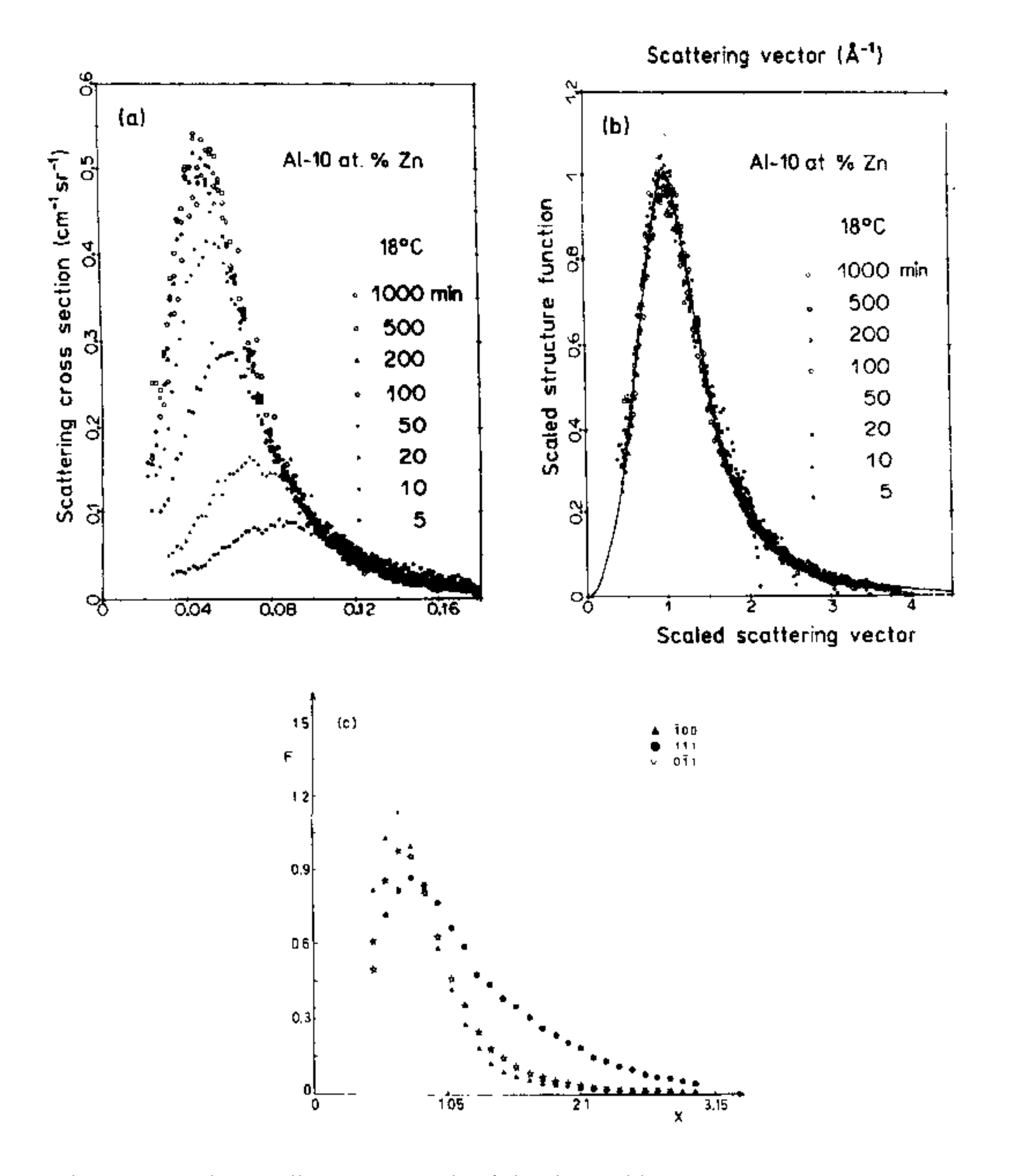


图 7-29 (a) 对 18℃ 下的 Al-10at. %Zn 多晶合金小角中子散射测得的截面散射结果 (Komura 等, 1985)。(b) 图 (a) 所示数据的标度作图处理。实线为按 Furukawa (1984) 函数即式 (7-73) 进行的拟合 [据 Komura 等 (1985)]。(c) 423K 时对 Al-12.1at.%合金单晶沿如图所示三个不同 $\boldsymbol{k}$ 方向所得的标度函数 [据 Simon 等 (1984)]

陶瓷 (Kuo 等, 1987)。在许多情况下观察结果与图 7-22 所示的模型计算相类似：急冷过程中形成调制结构，而温度很低时因互扩散可忽略，因此微观不均匀结构得以冷凝下来。很清楚，对这类材料许多物理性质的解释都牵涉到这一现象。

当然，在不同的非金属混合晶体中预料也会发生失稳分解，例如 TiO_2—SnO_2 等氧化

物（Flevaris，1987；Takahashi 等，1988）和半导体 GaInAsP 外延层（Cherns 等，1988）。由于系统低的晶体对称性（SnO_2—TiO_2 系统是四方的）以及很强的弹性晶格失配效应，失稳分解常常难以进行（Flevaris，1987）。

7.4.3 流体混合物

• p.456 •

含有诸如二甲基吡啶水（Goldburg 等，1978；Goldburg，1981，1983；Chou 和 Goldburg，1979，1981）和异丁基酸水（Wong 和 Knobler，1978，1979，1981；Chou 和 Goldburg，1979，1981）等小分子的二元流体是利用光散射研究其中的非线性失稳分解的经典体系。因为在流体中互扩散较之固体要快得多，我们必须考虑急冷正好达到 T_c 之下的一很窄区域，以充分利用临界慢化现象。这意味着我们总是碰到非平均场临界区域（图 7-14 中的相图），即非线性效应非常之强，故而不期望线性化失稳分解理论会适用于这些系统。另外，由于分离过程进行很快，极早期阶段是观测不到的。当利用约化变量进行处理时最能体会到这一点（Chou 和 Goldburg，1979，1981），定义

$$q_m(\tau) \equiv k_m \xi(t=0)$$

且

$$\tau = tD(t=0)/\xi^2(t=0)$$

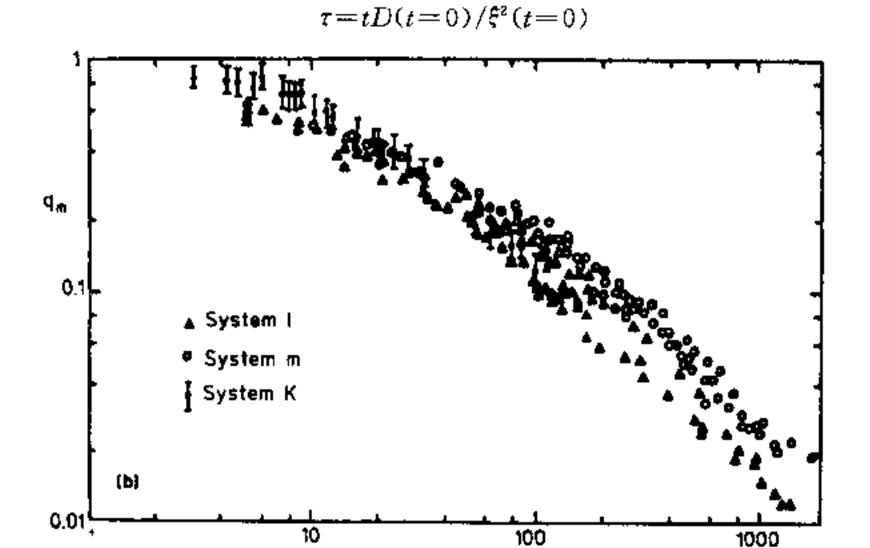


图 7-30 聚合物混合物聚苯乙烯（PS）—聚乙烯甲基醚（PVME）体系的 q_m 对 τ 的 log-log 作图，数据标注为 System k，以与异丁基酸水混合物（l）和 2.6 二甲基吡啶水混合物（m）数据比较。系统（k，m）数据来自 Chou 和 Goldburg（1979）[据 Snyder 和 Meakin（1983）]

这里 ξ（$t=0$）和 D（$t=0$）分布为初始态的相关长度和互扩散常数。早期则意味着 τ 数量级为 1。图 7-30 显示出仅能够及 $\tau \geqslant 6$ 时的事件，更早的事件如果是流体聚合物混合物尚能顾及到（参见 7.4.4）。长大速率指数 x（q_m^{-1}（τ）$\sim \tau^x$）从 $\tau=10$ 时的 $x \approx 1/3$ 过渡到时间很长时的 $x \approx 1$，正如预料的那样（Siggia，1979）[参见式（7-69）]。对应于偏临界急冷，其结构为集团间完全分离，此时动力学行为 q_m^{-1}（τ）$\sim \tau^{1/3}$ 相信就是 $\tau \to \infty$ 时的

真实渐近行为(Siggia,1979),它源于集团扩散和凝聚机制(Binder 和 Stauffer,1974;Siggia,1979)。注意到这里流体微滴的扩散常数根据 Stokes 定律随微滴尺寸增加而与微滴半径成比例地减小,所以集团扩散凝聚机制与 Lifshitz-Slyozov (1961) 的蒸发凝结机制相比较决非可以忽略。

不过图 7-30 示出动力学向渐近幂律的过渡是渐渐进行的。Kawasaki 和 Ohta (1978) 的失稳分解非线性理论近似描述了这一光滑变化行为。然而,这一理论对整体结构函数的描述却是很糟糕的。其实这并不奇怪,因为预料它仅在 $\tau\leqslant 10$ 时才是准确的(参见 7.2.6 节)。还有,也存在计算标度结构函数 $\tilde{S}$ ($\mathfrak{z}$) [式 (7-67)] 的问题,它同固体时的情况一样地复杂 (Furukawa, 1985a)。

· p. 457 ·

还有一个一直未加考虑的问题是 T_c 附近重力对流体二元混合物的影响;因为两共存相的密度通常是不同的,其中一相将浮至容器的顶部而另一相将沉至底部。这一效应(对其更详细的讨论参见 Beysens 等, 1988) 意味着对有限高度的试样其相分离临界点处临界区域将会被抹去,并同时影响相分离的后期过程(此时甚至会引发水力学不稳定性;参见 Chan 和 Goldburg, 1987)。重力效应在使用等密度体系(使用甲醇和部分氘化了的环已烷的混合物可能在 T_c 处获得完美的密度匹配;参见 Houessou 等, 1985) 或进行太空实验时将可以显著减弱。在欧洲宇航局组织项目的 TEXUS 火箭上进行这种“微重力”实验重力效应减弱了 10^4 倍。Beysens 等 (1988) 报告了这一实验的结果,它与等密度体系所得结果一致。借助这类手段不仅图 7-30 所用数据的精确度可以大大提高,而且在 q_m 对 τ 作图时(图 7-31)又可以多加一个十倍的数据。图中实线为 Furukawa (1984) 提出的函数式 (7-73),在 τ 变大时将回归到式(7-69),即 Siggia (1979) 所得的结果。

· p. 458 ·

对流体混合物失稳分解有价值的推广包括弱静态剪切下的行为(Chan 等, 1988),或者是周期性剪切负载下的行为 (Beysens 和 Perrot, 1984; Joshua 等, 1985),以及强搅动混合物中紊流抑制失稳分解效应(Pine 等, 1984; Chan 等, 1987)。许多这类观测结果可以由 Onuki (1984, 1986a, 1989c) 的理论处理来解释。

最后,我们将注意力转到更异乎平常流体中的相分离现象上来,例如 D_2O 中 n 十二基环乙烯乙二醇单醣表面子胶态分子束溶液 (Wilcoxon 等, 1988),处于 Θ 点附近的聚合物溶液,例如在醋酸甲脂 (Chu, 1988) 凝胶凝胶转变的聚苯乙烯中(这种转变例如会在水为溶剂的 N 异丙基丙烯酰胺凝胶中发生,体系会相分离成为两个溶剂浓度不同从而有不同的凝胶膨胀比的状态;参见 Hirotsu 和 Kaneki, 1988) 以及溶解有蛋白的类酯类化合物膜中。

7.4.4 聚合物混合物

已在 7.2.4 节和 7.2.5 节中提过,长的揉性宏观分子混合物是非常适合于进行相分离动力学研究的模型系统:(i) 由于自由聚合物环的相互缠结使得重分子互扩散很慢,从而可以研究早期阶段;(ii) 聚合物混合物具有清楚明确的平均场临界区域,其中失稳分解的线性化理论应该有效,失稳曲线也可以定义;(iii) 在保持其它参数(特别是分子间作用力)不变的同时改变分子重量使得其较之其它系统可以对理论进行更严格的检验。

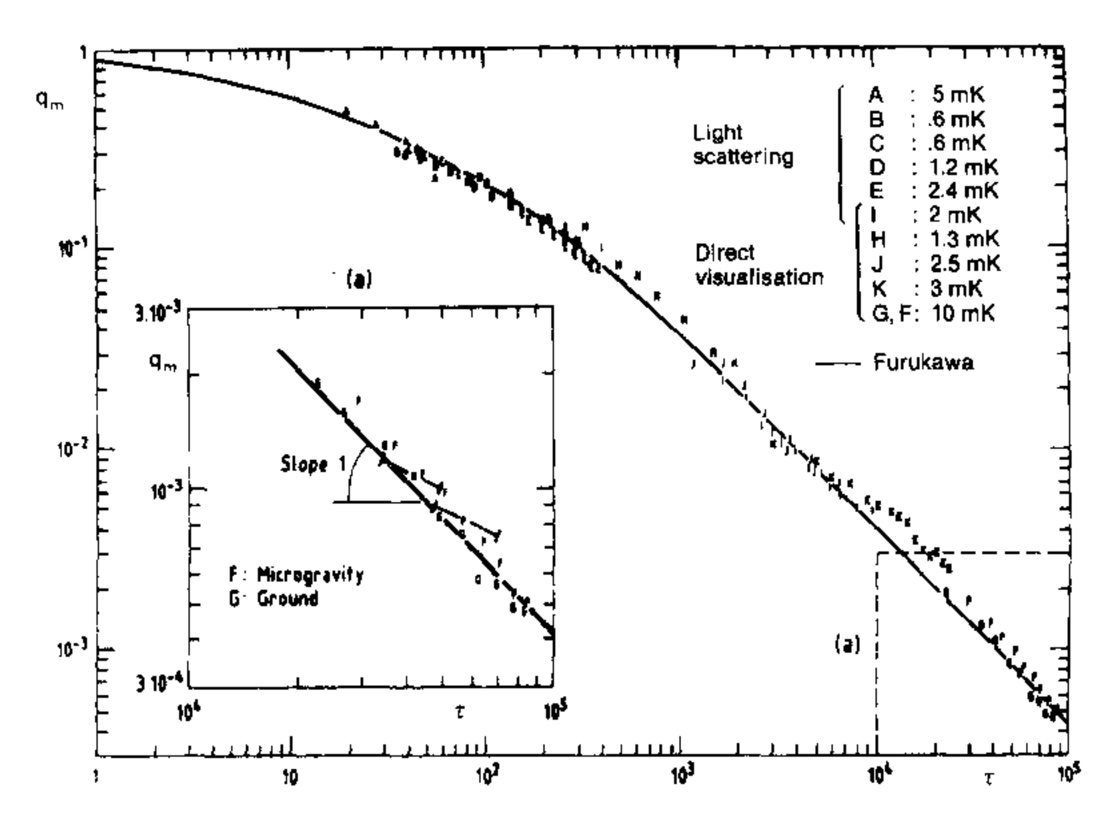


图 7-31 约化波矢 $q_m(\tau)$对约化时间 τ 的关系。实线来自 Furukawa (1985)、数据点是针对在太空飞行实验中的甲醇和环己烷混合物 (F) 而言，或是指针对如图所示不同急冷深度的甲醇与部分氘化了的环己烷的等密度混合物而言。其中后期时间行为在插图中加以放大，观测到 $q_m(\tau)\sim\tau^{-1}$[据 Beysens 等 (1988)]

由此所致，在对不同的聚合物混合体，如聚苯乙烯聚乙烯甲基醚 (Okada 和 Han，1986；Han 等，1988；Sato 和 Han，1988)，聚丁二烯和丙乙烯丁二烯随机共聚混合物 (Hashimoto 和 Izumitani，1985)，氘化和质子化聚丁 1，4 二烯 (Bates 和 Wiltzius，1989) 以及其它系统进行的仔细实验获得了与失稳分解线性化理论定量一致的结果，这是相当令人愉快的。作为例子，现在在图 7-32 中给出了某些结果，它们与模拟结果图 7-16 和 7-17 对应。注意到这里我们利用的是式 (7-23)，即最后阶段的涨落被忽略了，所以在波矢很大时 Cahn 图向上弯曲，又由于式 (7-29) 右边的第二项使得 $R(q)/q^2$ 总是非负。还有，将体系急冷至不同温度，结果显示出 $q_m{}^2(0)$ 和有效扩散常数 D_0 都随 $(1-T/T_c)$ 线性变化，如 7.2.5 节所预料的那样。虽然也可以判断出非线性效应的起始，但是其位置并非精确等同于 LBM 型理论给出的位置 (Sato 和 Han，1988)。

在中间时段观测到 $k_m{}^{-1}(t)\sim t^x$ 行为，这里 x 随急冷深度而变化。目前理论上对此尚无解释。在此时段内非线性效应渐渐变得重要。在最后阶段结构因子出现完全标度行为之前将出现一过渡阶段。图 7-33 给出了 $q_m(\tau)$ 对 τ 的标度图，结构因子的标度函数示于图 7-34。可以看到 Furukawa (1984) 的标度函数对数据的解释大致上合理。对环己醇甲醇混合物和对聚乙烯甲基醚聚苯乙烯 (PVME-PS) 混合物标度曲线有偏离，但这种情况并不是很严重，因为为求得标度变量 q 和 τ 而对 k 和 t 进行标度时存在某种不确定性，而只有借助于标度变量对不同材料进行相互比较以及研讨是否存在真实的普适标度行为

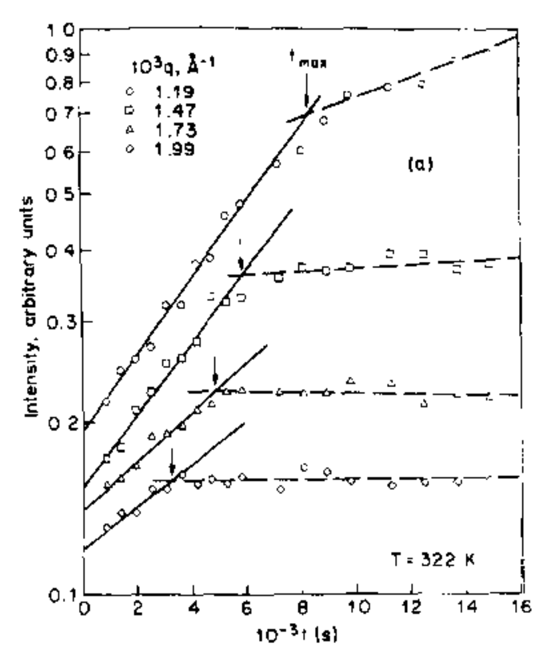
才有意义。

• p. 459 •

对图 7-33 所示“中间”和“过渡”阶段偏离于普适性这一现象的可能解释来自于 Bates 和 Wiltzius (1989) 所考虑的深度急冷，这里 $1-T/T_c$ 已不再是很小的了。而只有在 $1-T/T_c \ll 1$ 时才能预期有真实的普适行为存在。任何情况下将图 7-31 和图 7-33 与图 7-30 相比较都清楚的表明了实验工作在过去近十年所取得的进展；而图 7-33 中的数据的精确度已是明显地高了，τ 的区段已接近于延长了十倍。

• p. 460 •

虽然 Furukawa (1984) 的理论很好地解释了 q_m 对 τ 的关系曲线(图 7-33)，但是在解释图 7-34 的标度结构因子时完全失败了：在小 $\mathfrak{z}$ 区未观测到 $\tilde{S}(\mathfrak{z}) \sim \mathfrak{z}^2$ 行为，而在高 $\mathfrak{z}$ 区也未看到 $\tilde{S}(\mathfrak{z}) \sim \mathfrak{z}^{-6}$行为式 (7-72)。虽然在临界急冷时结构很明显是渗流的，但在高 $\mathfrak{z}$ 区还是看到 $\tilde{S}(\mathfrak{z}) \sim \mathfrak{z}^{-4}$的 Porod 行为。注意到标度函数在 $q/q_m \approx 2$ 时存在一台肩。尽管 Ohta 和 Nozaki (1989) 理论定性上预示这样一个台肩的存在，但是定量上其位置却偏离了。对聚丁二烯聚（丁二烯-ran-苯乙烯）混合物 Izumitani 等 (1989) 也观测到与图 7-34 定性相似的行为。所以有意义的事情是搞清楚诸如图 7-34 所示的行为只是对聚合物特定存在还是也出现在小分子混合物中。



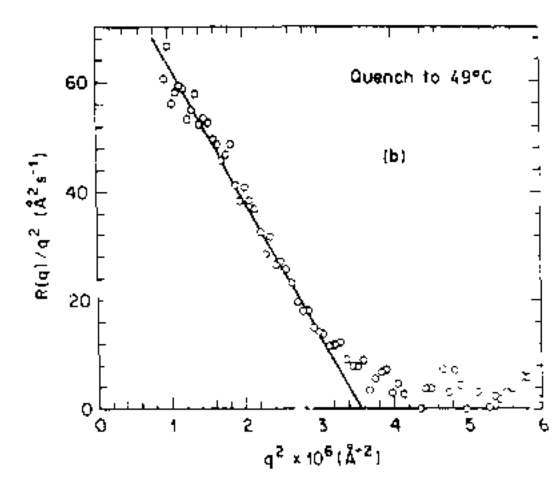


图 7-32 (a) 质子化和氘化聚丁 1，4 二烯混合物在聚合化指数为 $N_H=3180$，$N_D=3550$ 时位于临界体积分数 $\phi_D=0.486$ 和温度 $T=322$K ($T_c=334.5$K) 处浓度涨落的早期生长。图中标示出了四个代表性的散射矢量。对这些半对数作图的直线拟合得出放大因子 $R(q)$，按 Cahn 图作图示于 (b) [据 Bates 和 Wiltzius (1989)]

尚未解决的问题是聚合物混合物 q_m 对 τ 关系之普适性 (Onuki，1986b；Hashimoto，1987；Hashimoto 等，1986)。这里我们着重对称混合物情况下链长 $N=N_A=N_B$ 的影响。由式 (7-41) 至 (7-43) 和式 (7-36) 可得

$$k_m(0) \sim N^{-1/2}, D_0 = \lim_{k\to 0} |R(k)/k^2| \sim N_e/N^2$$

(在缠结区域有 $N \gg N_e$，N_e 为缠结间的链长)。因此可以选择标度 $q_m = k_m(t)/k_m(0)$和 $\tau = tD_0 k_m^2$。不过，对 N 的依赖关系并不能由此而消去，因为通过水力学交互作用［式 (7-71)］聚合物熔体粘度 $\eta \sim N^{3.4}$ (Ferry，

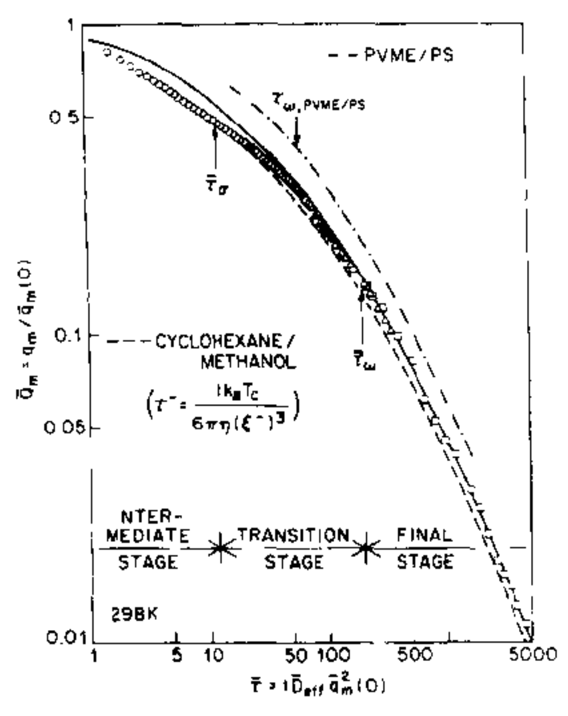


图 7-33 $T=298K$ 时对图 7-23 中所示的不同聚合物混合物（不同字母代表不同试样）的 $q_m(\bar{\tau})$ 与约化时间 $\bar{\tau}$ 关系进行 log-log 作图。实线为根据 Furukawa (1984) 函数式 (7-72) 对“最后阶段”数据的拟合。聚乙烯甲基醚聚苯乙烯(PVME-PS)曲线来自于 Hashimoto 等 (1986) 的结果，环已醇甲醇小分子混合物曲线取自于 Guenoun 等 (1987) 的数据。从中间阶段向过渡阶段的转变标示为 $\bar{\tau}_\sigma$，从过渡区域向最后阶段的转变标示为 $\bar{\tau}_w$。注意到对小分子混合物约化时间 $\bar{\tau}$ 的定义是不同的，因为无法明确定义 $\bar{D}_{eff}=D_0$ [据 Bates 和 Wiltzius (1989)]

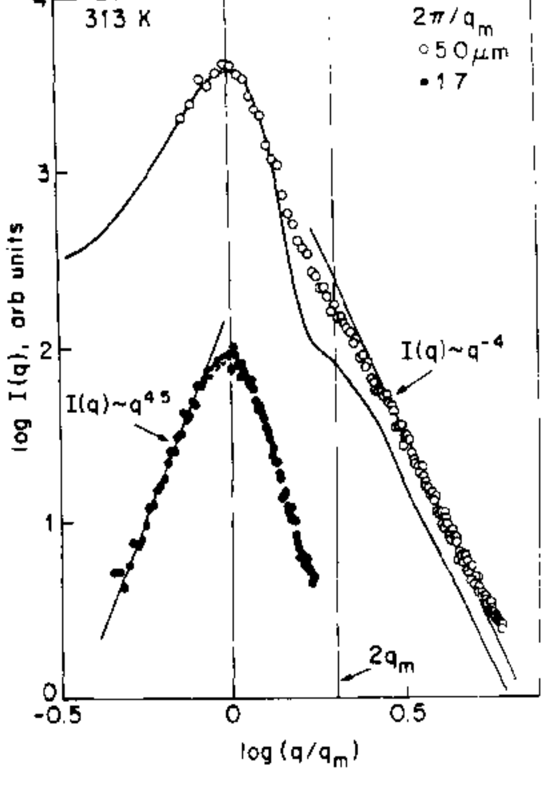


图 7-34 图 7-32 所示的聚合物混合物急冷到 313K 后相分离后期结构因子标度函数的 log-log 作图。实线为 Ohta 和 Nozaki (1989) 的理论结果。直线 $I(q)\sim q^{-4}$ 证明了 Porod 规律的有效性。插图则显示了在中间时段测得的低 q 区域行为，发现了 $I(q)\sim q^{4.5}$ 的幂指数规律[据 Bates 和 Wiltzius (1989)]

1980) 进入到式中了。现在我们借助于表面张力 σ 将式 (7-69) 定量写成 $k_m^{-1}(t)\approx 0.1(\sigma/\eta)t$(Siggia,1979)并注意到(Binder,1983)有 $\sigma\sim N^{-1/2}$，由此我们得到 $k_m^{-1}(t)/k_m^{-1}(0)\sim N^{-3/4}t$，而上述标度处理却意味着 $\tau\sim N^{-3}t$，即各自对 N 的依赖关系是不同的。这一效应被称之为“N 分支”(Hashimoto 等，1986；Hashimoto，1988)，原因在于 q_m 对 τ 的标度函数在 τ 大时分裂为几个分支。由于实际的聚合物混合物内 N 总有一个分布（“多弥散性”），这一效应当然使问题变得更为复杂。当有溶剂加入时还会出现相关效应，因为 N_e 和 η 都强烈依赖于溶剂浓度 c。而这种“c 分支”和“N 分支”现象看来已经观测到了 (Hashimoto，1988)。

• p. 461 •

7.4.5 固体有序化动力学

有序超结构形成动力学的实验研究已经涉及到表面二维吸附单层（Wang 和 Lu，1983；Wu 等，1983，1989；Tringides 等，1986，1987；Henzler 和 Busch，1989），三维的金属合金（例如 Hashimoto 等，1978；Nishihara 等，1982；Noda 等，1984；Takeda 等，1987；Katano 和 Iizumi，1988；Konishi 和 Noda，1988），介电材料如 $K_2Ba(NO_2)_4$（Noda，1988）或 K_2ZnCl_4（Mashiyama，1988），马氏体材料如 $KD_3(SeO_3)_2$（Yagi 和 Lu，1988），石墨添加化合物如石墨中的过渡金属氯化物（Matsuura，1988），分子晶体如$CN_{1-x}Cl_x$硬质剂（Descamps 和 Caucheteux，1988）等。当然也有些情况相分离和有序化同时发生，经典实例就是 Fe-Al 合金，其中 Fe_3Al 畴将析出（Allen，1977；Oki 等，1973；Eguchi 等，1984）。同样，我们在这里不求大全，只是简单地引证一系列例子来说明现象的普遍性。

正如 7.3.2 节讨论中所预言的那样，我们必须分清有序结构由之形成的“母相”是介稳定的还是不稳定的；对后一种情况，有序结构通过“失稳有序化”形成（De Fontaine，1979），而前者则通过成核和长大机制形成，尽管这种区分也并非那么清楚明白。发生后一种情况的例子是 Mg_3In，这里有序化是 Cu_3Au 型的，但转变则是强一级的（Konishi 和 Noda，1988）。有序相的体积分数发现满足著名的 Avrami（1939），Johnson-Mehl（1939）方程

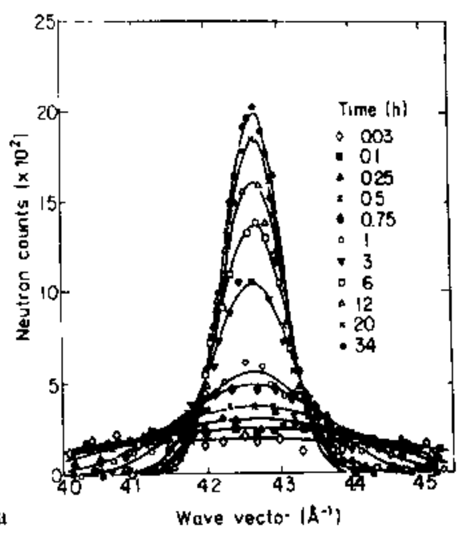
$$\phi(t)=1-\exp[-(t/\tau)^n] \tag{7-93}$$

式中，n 为表征成核类型特征的参数，τ 为一时间常数，它依赖于转变的过冷度大小。不过这里我们对发生在 Cu_3Pd（Takeda 等，1987），Ni_3Mn（Katano 和 Iizumi，1988），Cu_3Au（Hashimoto 等，1978；Nishihara 等，1982；Noda 等，1984）和 $K_2Ba(NO_2)_4$（Noda，1988）中的“失稳有序化”更感兴趣。

图 7-35 示出了一些布拉格峰不断增强的例子，它们对应于例如图 7-28 所示的模拟数据。对 $K_2Ba(NO_2)_4$ 发现 $k_m^{-1}(t)\sim t^{1/4}$规律（Noda，1988），而对 Ni_3Mn 则发现在初期 $k_m^{-1}(t)\sim t^{1/4}$，过渡到后期 $k_m^{-1}(t)\sim t^{1/2}$（Katano 和 Iizumi，1988），对 $AuCu_3$ 则发现有 $k_m^{-1}(t)\sim t^{1/2}$规律（即式（7-84））（Noda 等，1984）。$t^{1/2}$规律为一些理论模型所预期（Lifshitz，1962；Allen 和 Cahn，1979b；Ohta 等，1982），而 $t^{1/4}$规律出现于过渡阶段，它可能是正在长大的畴间畴壁“软化”所致（Mouritsen，1986；Mouritsen 和 Praestgaard，1988）。

• p. 462 •

在二维情况下，Wu 等（1989）测得在 W（110）面上 O 的生长指数 $x=0.28\pm0.05$。因为在这一系统中 p（2×1）相被认为有八重基态简并，而上述理论仅只论及二重兼并有序化，所以对这一实验结果的解释尚不明朗。不过，我们注意到已经观测到结构因子得到了合理标度（图 7-36）。尽管对在 Ge（111）上的银系统已发现生长指数 $x=1/2$（Henzler 和 Busch，1989），同时结构因子也有很好的标度行为。但本系统在后期却出现向缓慢长大时段过渡；造成这一行为的原因还不清楚-可能是由于畴壁在缺陷处被钉扎所致（参见 7.3.3 节）。谈到这一点，我们注意到在 Ni_3Mn 中（Katano 和 Iizumi，1988）以及由柔性和半刚性聚合物组成的混合物体系中相分离过程（Hasegawa 等，1988）也观测到了类似的长大慢化效应，其中 $k_m^{-1}(t)$ 基本上停止了进一步增长。在这两个系统中后期非常缓



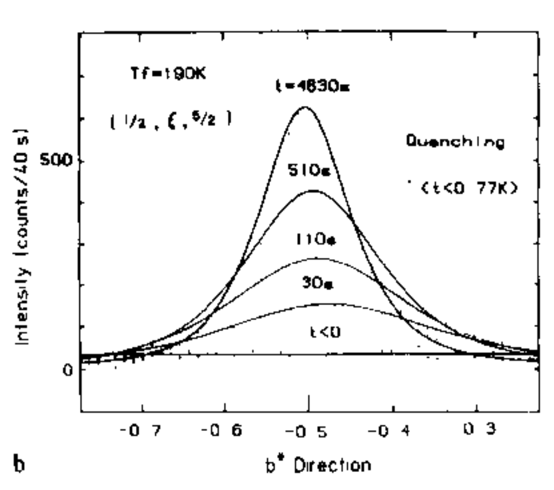


图 7-35 (a) Ni_3Mn 在 470℃退火至 34 小时过程中 211 超晶格峰随时间的演化［据 Kanato 和 Iizumi (1988)］ (b) $K_2Ba(NO_2)_4$ 在 190K 退火时$\left(\frac{1}{2}, \xi, \frac{5}{2}\right)$超晶格峰随时间演化 ［据 Noda (1984)］

慢生长的原因尚不清楚。对 W (112) 面上 O 的畴长大研究，Zuo 等 (1989) 也发现在早期有标度行为但在后期由于自由场效应畴长大变慢了。

7.5 讨　论

对材料相变动力学的理解在近年已取得很大进展；理论工作现在至少已对一些基本问题给出了基本清晰的图像，对很多系统也已有了定量意义上可靠的实验数据。本章主要强调了理论方面的工作；其主要结论可以总结如下：

(i) 失稳分解的线性化理论只适用于平均场型体系（具有长程交互作用）或与此等同的体系，如聚合物混合物。

(ii) 在平均场极限下，或对于链长趋于 $N\to\infty$ 极限的聚合物混合物，有明确的失稳临界曲线，所有其它情况失稳临界点是一错误定义的概念。这就意味着从成核向失稳分解的过渡是渐渐连续的。对聚合物混合物而言这一过渡区宽度或许很窄，如根据金兹堡判据进行估算所揭示的那样。不过这一点尚需实验检验，而实验已经证实在金属合金中从成核到失稳分解的转变在一很宽温度范围内都是渐渐连续的。

• p. 463 •

(iii) 早期阶段非线性失稳分解可以用 Langer-Baron-Miller 理论（对固体混合物而言）和 Kawasaki-Ohta 理论（对流体混合物面言）进行有效描述。不过最近的实验揭示出这些理论定量意义上是不准确的。要理解相分离从早期阶段向后期阶段过渡尚需要更进一步的工作，在后期结构因子将达到一标度极限。目前也还不清楚在何条件下幂律行为 $k_m(t)\sim t^{-x}$能在中期阶段观测到，又如何合理解释指数 x 意味着什么。

(iv) 在后期阶段结构因子满足由 Binder 和 Stauffer (1974, 1976b) 首先提出的标度行为

$$S(k,t)\sim[k_m(t)]^{-d}\tilde{S}\{k/k_m(t)\}$$

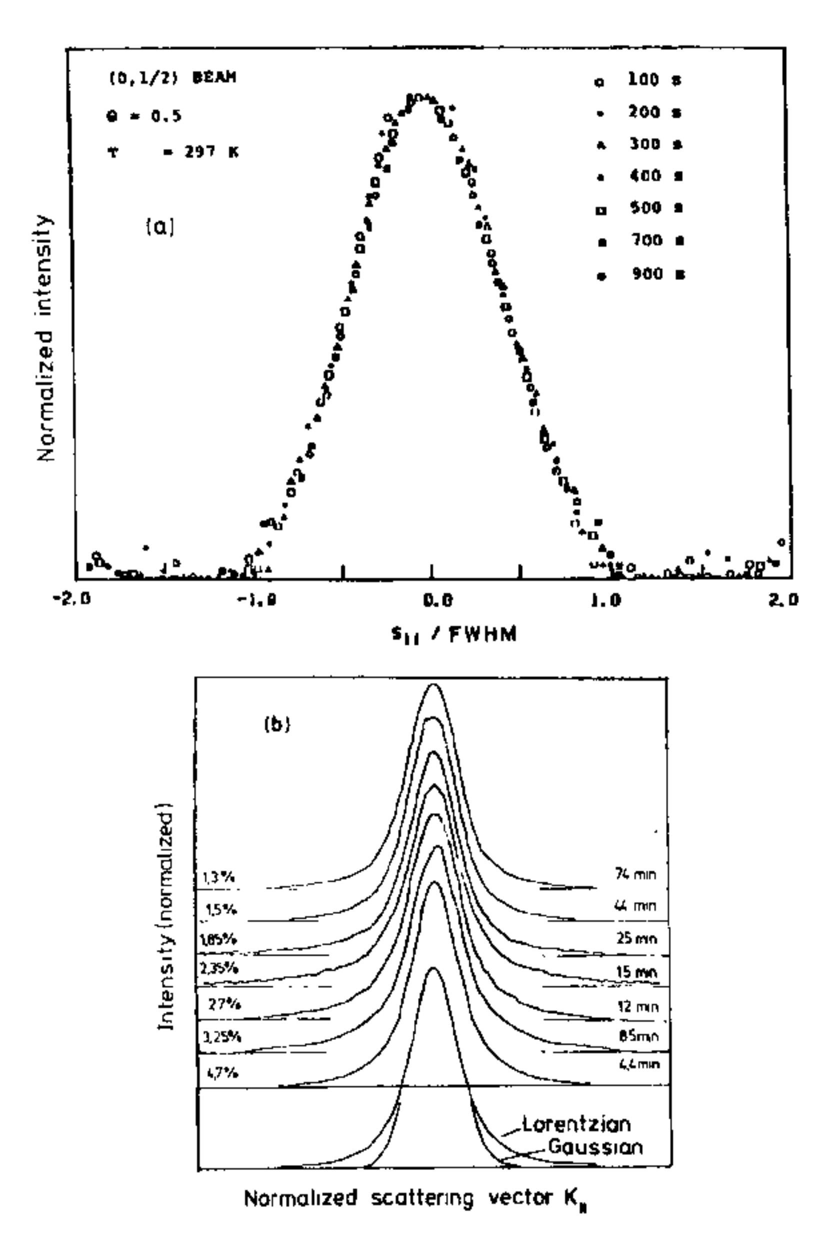


图 7-36 (a) W (110) 面的 p (2×1) O 在覆盖率 $\Theta=0.5$，温度 $T=297$K 时有拉格峰增长的动力学标度 [据 Wu 等，(1989)]。(b) $T=111$℃时吸附在 Ge (111) 面上的 Ag $\sqrt{3}$ 峰的标度 LEED 强度 [据 Henzler 和 Busch (1989)]

同时 Furukawa (1984) 是出的标度函数 $\tilde{S}$ (ვ) 看来很好地解释了有关固体混合物的实验数据，聚合物混合物标度函数 $\tilde{S}$ (ვ) 看来毫无疑问包含有更多的成分。已经有了很好的证据支持 Porod 规律，即 $ვ\gg1$ 时 $\tilde{S}(ვ)\sim ვ^{-(d-1)}$。还不清楚分离相长大由互联形貌向完全分离的微粒形貌作渗流转变对长大规律或标度函数在什么样的影响。这种转变作为时间的函数可以在计算机模拟（Hayward 等，1987；Lironis 等，1989）以及聚合物混合物的实验中（Hasegawa 等，1988））观测到（参见图 7-37）。

• p. 464 •

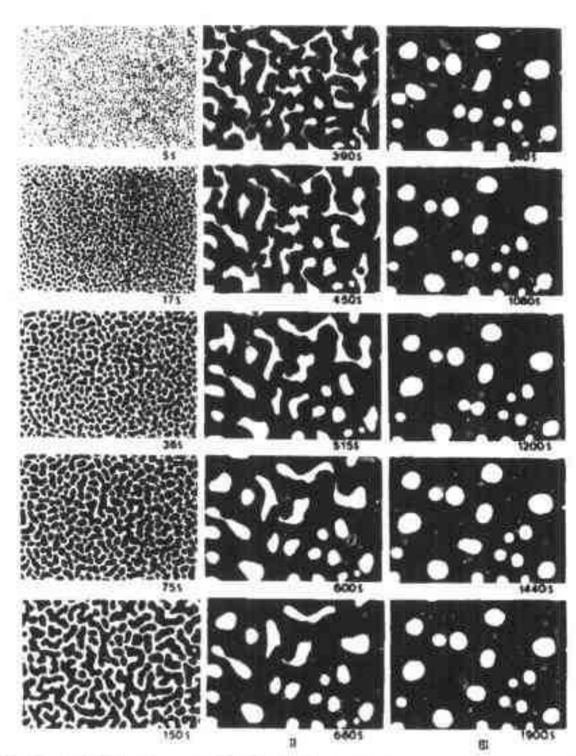


图 7-37 一二元混合物铸态薄膜同一区域的偏光光学显微图象，混合物由聚苯二酸乙二醇和60mol%p苯甲氧酸盐和40mol%苯二酸乙二醇组成的共聚多体构成，相对浓度为50%，在270℃下等温热处理。图中标注了照片拍摄的时间（秒）[据 Hasegawa 等（1988）]

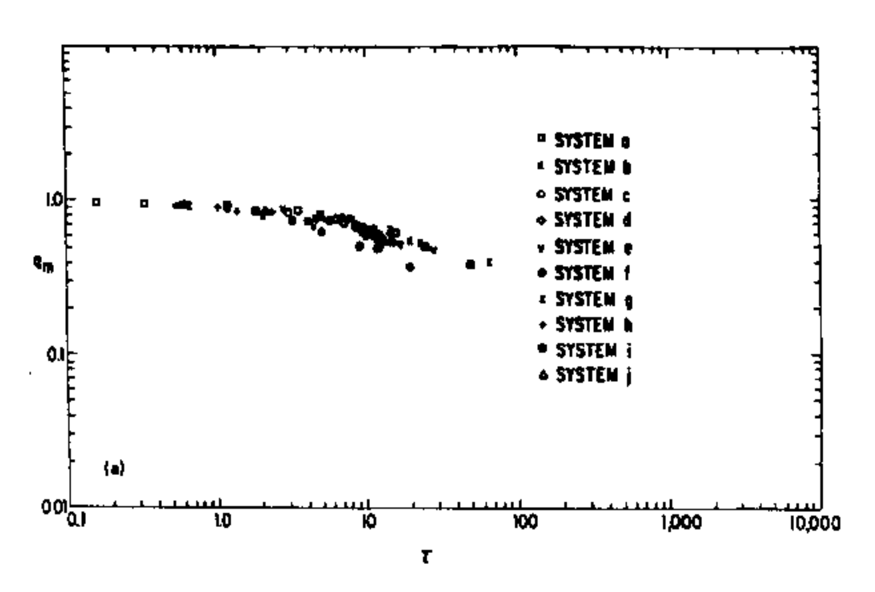


图 7-38 在金属合金(a)…(h)和有机玻璃（i），(j) 中观测到的 q_m 与 τ 关系比较结果。这里标度方式不同于正文中所述，而是用 $q_m=k_m(t)/k_m(0)$ 和 $\tau=-2tR(k_m(0))$。所采用的系统为 550℃的 Au-6.0at.%Pt(a)（Singhal，1978），$T=108$℃的 Al 6.8at.%Zn（b），116℃（c），129℃（d）（Laslaz 等，1977），$T=20$℃的 Al-5.3at.%Zn（e），20℃的 Al-68at.%Zn（f），90℃（g），110℃（h）（Hennion 等，1982），450℃的 $76B_2O_3$-19PbO-$5Al_2O_3$（i）（Zarzycki 和 Naudin，1969），560℃的 13.2Na_2O-SiO_2（j）（Tomozawa 等，1970）[据 Snyder 和 Meakin（1983）]

(v) 我们知道固体混合物后期行为可由 Lifshitz-Slyozov 规律 $k_m^{-1}(t) \sim t^{1/3}$ 来描述，即使在渗流区域也是如此（Amar 等，1988），流体混合物经临界淬火后后期动力学满足 Siggia (1979) 的结果 $k_m^{-1} \sim t$，虽然现在对这些结论已取得一致，但是还需要进一步的研究，以搞清存在高简并度有序相时有序结构长大指数意味着什么，以搞清这些长大规律如何受缺陷影响。其它的问题还涉及如下想法（Langer 等，1975；Binder，1977），即如果将 k_m 和 t 表述为经过合适标度的量 q_m 和 τ，即 $q_m(\tau) = k_m(t)\xi$ 和 $\tau = D_0 t/\xi^2$，这里 ξ 是相共存处相关长度，D_0 为互扩散常数，则应该得到一与具体材料无关的标度函数（它却必定与最后平衡态的共存相体积分数有关）。这一普适性的反例似乎是聚合物混合物中发现的 "N 分支"（Hashimoto，1988），这一问题尚需作更多的工作。很清楚，如果这样一个普适性存在的话，它将是非常有用的，因为这允许我们对其它材料的相分离行为进行预测，只要我们知道诸如 ξ 和 D_0 这样的物理性质。当然，对于固体和流体混合物必须清楚区分不同的"普适类"（参见图 7-30 和 7-38）。

(vi) 除了比较粗糙的"集团动力学"模型之外，尚无理论工作涉及从失稳分解到成核过渡区的行为。这一问题，以及将早期的失稳分解行为同后期的标度行为恰当地联系起来的理论尚待以后的努力。到目前为止很大的进展得益于大尺度计算机模拟，如 Amar 等（1988）的工作（参见图 7-39 和 7-40），然而利用解析理论对诸如这些插图给出的模拟数据或者图 7-33 所示的实验数据进行定量说明仍然是富有挑战性的课题。

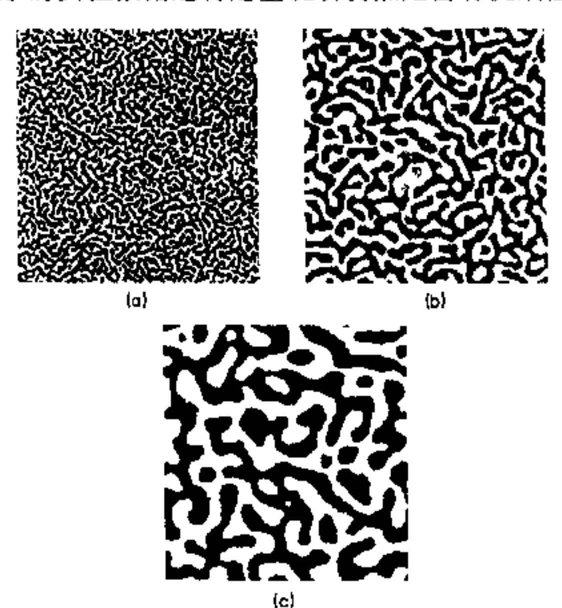


图 7-39 一相分离混合物二维最近邻 Ising 模型的"瞬时图像"，系统临界急冷至 $T=0.5T_c$ 经历时间 $t=5000$MCS (a)、$t=10^5$MCS (b) 和 $t=9.8\times10^5$MCS (c)。B 原子用黑色标示，A 原子未标出。数据取自 512×512 点阵［据 Amar 等（1988）］

(vii) 最后，我们要注意到一个事实，这就是本文所提出的概念也可以应用于与此迥异的物理现象，例如，Lifshitz-Slyozov 机制也可以用来描述诸如低温粗糙表面的平滑化这类过程（Villain，1986；Selke，1987）。

• p. 466 •

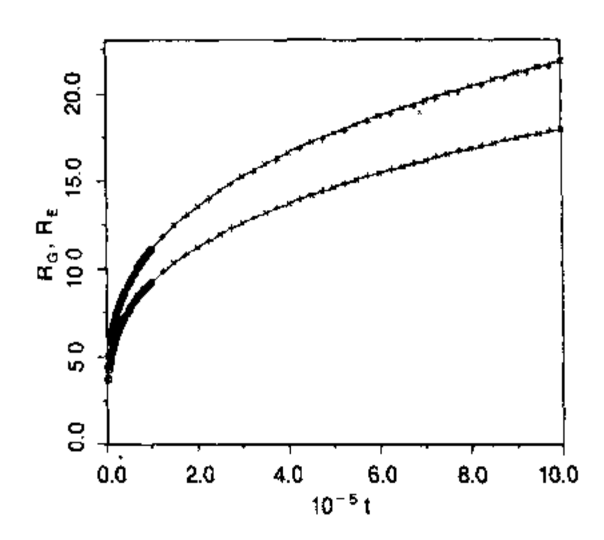


图 7-40　图 7-39 所示的模拟过程在急冷后时间 t 时特征线度 $R_G(t)$ 和 $R_E(t)$ 的 log-log 作图。$R_G(t)$ 取自相关函数而 $R_E(t)$ 取自能量弛豫。实线为根据式（7-92a）所作的拟合［据 Amar 等（1988）］

7.6 致　谢

本工作很大程度上得益于与 D. Stauffer 和 D. W. Heermann 长期而富有启发性的交流。作者对他们及其他合作者所给予的富有成效的合作表示感谢，他们是 C. Billotet，H.-O. Carmesin，H. L. Frisch，J. D. Gunton，S. Hayward，J. Jaeckle，M. H. Kalos，K. Kaski，K. W. Kehr，J. L. Lebowitz，G. Lironis，A. Milchev，P. Mirold，S. Reulein，A. Sariban 和 K. Yaldram。

7.7 参 考 文 献

Acuna，R. J.，Craievich，A. F.（1979），J. *Non-Cryst. Solids 34*，13.

Akcasu，A. Z.，Benmouna，M. Benoit，H.（1986），*Polymer 27*，1935.

Allen，S. M.（1977），*Philos. Mag. 36*，181.

Allen，S. M.，Cahn，J. W.（1976），*Acta Metall. 24*，425.

Allen，S. M.，Cahn，J. W.（1979a），*Acta Metall. 27*，1017.

Allen，S. M.，Cahn，J. W.（1979b），*Acta Metall. 27*，1085.

Alpern，P.，Benda，Th.，Leiderer，P.（1982），*Phys. Rev. Lett. 49*，1267.

Als-Nielsen，J.（1976），in：*Phase Transitions and Critical Phenomena*，Vol. 5a：Domb，C.，Green，M. S.（Eds.），New York：Academic Press，p. 88.

Amar，J. G.，Sullivan，F. E.，Mountain，R. D.（1988），*Phys. Rev. B37*，196.

Avrami，M.（1939），*J. Chem. Phys. 7*，1103.

Bates，F. S.，Wiltzius，P.（1989），J. Chem. Phys. 91. 3258.

Benda，Th.，Alpern，P.，Leiderer，P.（198_），*Physica107B*，157.

Benda，Th.，Alpern，P.，Leidrer，P.（1982），*Phys. Rev. B26*，1450.

Beysens，D.，Perrot，F.（1984），*J. Phys.（Paris）Lett. 45*，L-31.

Beysens，D.，Guenoun，P.，Perrot，F.（1988），in：*Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*. Komura，S.，Furukawa，H.（Eds.），New York：Plenum Press，pp. 373－402.

Billotet，c.，Binder，K.（1979），Z. *Phys. B32*，195.

Binder，K.（1977），*Phys. Rev. B15*，4425－4447.

Binder，K.（1981），in：*Stochastic Nonlinear Systems in*

Physics, Chemistry and Biology; Arnold, L., Lefever, R. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 62—72.

Binder, K. (1983), *J. Chem. Phys.* 79, 6387.

Binder, K. (1984a), in: *Condensed Matter Research Using Neutrons*: Lovesey, S. W., Scherm, R. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 1—38.

Binder, K. (1984b), *Phys. Rev.* A29, 341.

Binder, K. (1984c), in: *Kinetics of Aggregation and Gelation*: Family, F., Landau, D. P. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 209—217.

Binder, K. (1986), in: *Festkörperprobleme-Advances in solid State Physics*, Vol. 26: Grosse, P. (Ed.). Braunschweig: Vieweg, pp. 133—168.

Binder, K. (1987a), *Rep. Prog. Phys.* 50, 783—859.

Binder, K. (1987b), *Colloid Polym. Sci.* 265, 273—288.

Binder, K. (1989), in: *Alloy Phase Stability*: Gonis, A., Stocks, L. M. (Ecs.). Dordrecht: Kluwer, pp. 232—262.

Binder, K. (1990), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 5, *Phase Transformations in Materials*: Haasen, P. (Ed.). Weinheim: VCH, Ch. 3.

Binder, K., Frisch, H. L. (1984), *J. Chem. Phys.* 81, 2126.

Binder, K., Heermann, D. W. (1985), in: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*: Pynn, R., Skjeltorp, T. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 207—230.

Binder, K., Sillescu, H. (1989), in: *Encyclopedia of Polymer Science*, Vol. 2: Kroschwitz, J. (Ed.). New York: Wiley, pp. 297—315.

Binder, K., Stauffer, D. (1974), *Phys. Rev. Lett.* 33, 1006.

Binder, K., Stauffer, D. (1976a), *Adv. Phys.* 25, 343.

Binder, K., Stauffer, D. (1976b), *Z. Phys.* B24, 407—415.

Binder, K., Billotet, C., Mirold, P. (1978), *Z. Phys.* B30, 183—195.

Binder, K., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L., Marro, J. (1979), *Adv. Colloid Interface Sci.* 10, 173—214.

Binder, K., Frisch, H. L., Jäckle, J. (1986), *J. Chem. Phys.* 85, 1505—1512.

Binder, K., Heermann, D. W., Milchev, A., Sadiq, A. (1987), in: *Proceedings of Heidelberg Colloquium on Glassy Dynamics*: Van Hemmen, L., Morgenstern, I. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 154—189.

Bortz, A. B., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L., Zendejas, M. A. (1974), *Phys. Rev.* B10, 535.

Cahn, J. W. (1961), *Acta Metall.* 9, 795—801.

Cahn, J. W. (1965), *J. Chem. Phys.* 42, 93.

Cahn, J. W. (1966), *Acta Metall.* 14, 1685—1692.

Cahn, J. W. (1968), *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, 166.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1958), *J. Chem. Phys.* 28, 258.

Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1959), *J. Chem. Phys.* 31, 688.

Carmesin, H.-O., Heermann, D. W., Binder, K. (1986), *Z. Phys.* B65, 89.

Chan, S. K. (1977), *J. chem. Phys.* 67, 5755.

Chan, C. K., Goldburg, W. I. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 58, 674.

Chan, C. K., Goldburg, W. I., Maher, J. V. (1987), *Phys. Rev.* A35, 1756.

Chan, C. K., Perrot, F., Beysens, D. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 61, 412.

Chen, H., Rolat, S., Epperson, J. E. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 245—250.

Cherns, D., Greene, P. D., Hainsworth, A., Preston, A. R. (1988), in: *Microscopy of Semiconducting Materials*. Bristol: Institute of Physics, pp. 83—88.

Chou, Y. C., Goldburg, W. I. (1979), *Phys. Rev.* A20, 2105.

Chou, Y. C., Goldburg, W. I. (1981), *Phys. Rev.* A23, 858.

Chu, B. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 463—479.

Cook, H. E. (1970), *Acta Metall.* 18, 297.

Cook, H. E., De Fontaine, D., Hilliard, J. E. (1969), *Acta Metall.* 17, 765.

Craievich, A. F., Olivieri, J. R. (1981), *J. Appl. Crystallogr.* 14, 444.

Craievich, A. F., Sanchez, J. M. (1981), *Phys. Rev. Lett.* 47, 1308.

Dee, G., Gunton, J. D., Kawasaki, K. (1981), *Prog. Theor. Phys.* 65, 365.

De Fontaine, D. (1979), in: *Solid State Physics*, Vol. 34: Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). London: Academic Press, pp. 73—274.

De Fontaine, D., Cook, H. E. (1971), in: *Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Super Conducters*: Miller, R.

E., Ascher, E., Jaffee, I. (Eds.). New York: McGraw Hill, p. 257.

De Fontaine, D., Kikuchi, R. (1978). *NBS Spec. Publ. No. 496*, 976.

De Gennes, P. G. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press.

De Gennes, P. G. (1980), *J. Chem. Phys.* 72, 4756.

De Gennes, P. G. (1984), *Phys. chem.* 88, 6469.

De Groot, S. R., Mazur, P. (1962), *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland.

Descamps, M., Caucheteux, C. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 257—262.

Dietrich, S. (1988), in: *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 12: Domb, C., Lebowitz, S. L. (Eds.). New York: Academic Press, p. 1.

Doi, M., Edwards, S. F. (1986), in: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press.

Doi, M., Miyazaki, T., Inoue, S., Kozakai, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 287—292.

Edwards, J. T., Hillel, A. J. (1977), *Philos. Mag.* 35, 1231.

Eguchi, T., Oki, K., Matsumura, S. (1984). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 21, 589.

Ferry, J. D. (1980), in: *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley.

Flevaris, N. K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 301—304.

Flory, P. J. (1953), in: *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press.

Flynn, C. P. (1972), in: *Point Defects and Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.

Forouhi, A. R., De Fontaine, D. (1987). Acta Metall. *35*, 1863.

Fratzl, P., Blaschko, O. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 223—231.

Fratzl, P., Lebowitz, J. L., Marro, J., Kalos, M. H. (1983), *Acta Metall.* *31*, 1849.

Fredrickson, G. H., Binder, K. (1989). *J. Chem. Phys.* *91*, 7265—7275.

Furukawa, H. (1978), *Prog. Theor. Phys.* 59, 1072.

Furukawa, H. (1984), *Physica 123 A*, 497.

Furukawa, H. (1985a). *Adv. Phys.* *34*, 703.

Furukawa, H. (1985b). *Prog. Theor. Phys.* 74, 174.

Furukawa, H. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 35—44.

Furusaka, M., Ishikawa, Y., Mera, M. (1985). *Phys. Rev. Lett.* *54*, 2611.

Furusaka, M., Ishikawa, Y., Yamaguchi, S., Fujino, Y. (1986). *J. Phys. Soc. Jpn.* *55*, 2253.

Furusaka, M., Fujikawa, S., Sakauchi, M., Hirano, K. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 281—286.

Gaulin, B. D., Spooner, S., Morii, Y. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59, 668.

Gawlinski, E. T., Gunton, J. D., Viñals, J. (1989), *Phys. Rev.* B39, 7266—7269.

Gerold, V., Kostorz, G. (1978), *J. Appl. Crystallogr.* *11*, 376.

Ginzburg, V. L. (1960). *Sov. Phys. Solid State* 2, 1824.

Glatter, O., Kratky, O. (1982). *Small Angle X-Ray Scattering*. London: Academic Press.

Goldburg, W. I. (1981), in: *Scattering Techniques Applies to Supramolecular and Nonequilibrium Systems*: Chen, S. H., Chu, B., Nossal, R. (Eds.). New York: Plenum Press, p. 383.

Goldburg, W. I. (1983), in: *Light Scattering Near the Phase Transition*: Cummins, H. Z., Levanyuk, A. P. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, pp. 531—581.

Goldburg, W. I. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 361—372.

Goldburg, W. I., Shaw, C. H., Huang, J. S., Pilant, M. S. (1978), *J. Chem. Phys.* *68*, 484.

Gayda, J., Srolovitz, D. J. (1989), *Acta Metall.* *37*, 641.

Grant, M., San Miguel, M., Vinals, S., Gunton, J. D. (1985), *Phys. Rev. B31*, 302.

Grest, G. S., Srolovitz, D. J. (1985), *Phys. Rev. B32*, 3014.

Griffiths, R. B. (1970), *Phys. Rev. Lett.* *24*, 715.

Guenoun, P., Gastand, R., Perrot, F., Beysens, D. (1987), *Phys. Rev. A36*, 4876.

Gunton, J. D., San Miguel, M., Sahni, P. S. (1983), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 8: Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). London:

Academic Press, pp. 267—466.

Gunton, J. D., Gawlinski, E. T., Kaski, K. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 101—110.

Guyot, P., Simon, J. P. (1982), in: *Solid State Phase Transformations*: Aaronsen, H. I., Laughlin, D. E., Schuka, R. F., Wayman, C. M. (Eds.). New York: AIME. pp. 325—345.

Guyot, P., Simon, J. P. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 211—222.

Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.) (1984), in: *Decomposition of Alloys: The Early Stages*. Oxford: Pergamon Press.

Han, C. C., Okada, M., Sato, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 433—443.

Hasegawa, H., Shiwaku, T., Nakai, A., Hashimoto, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 457—462.

Hashimoto, T. (1987), in: *Current Topics in Polymer Science*, Vol. 2; Ottenbrite, R. M., Utracki, L. A., Inoue, S. (Eds.). Munich: Hanser, p. 199.

Hashimoto, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 421—432.

Hashimoto, T., Izumitani, T. (1985), *J. Chem. Phys. 83*, 3694.

Hashimoto, T., Nishimura, K., Takeuchi, Y. (1978), *J. Phys. Soc. Jpn. 45*, 1127.

Hashimoto, T., Itakuri, M., Shimidzu, N. (1896), *J. Chem. Phys. 85*, 6773.

Hayward, S., Heermann, D. W., Binder, K. (1987), *J. Stat. Phys. 49*, 1053—1081.

Heermann, D. W. (1984a), *Phys. Rev. Lett.* 52, 1126.

Heermann, *D. W.* (1984*b*), Z. Phys. B55, 309.

Heermann, D. W. (1985), *Z. Phys. B61*, 311.

Heermann, D. W., Klein, W. (1983a), *Phys. Rev. Lett. 50*, 1962.

Heermann, D. W. Klein, W. (1983b), *Phys. Rev. Lett. B27*, 1732.

Heermann, D. W. Klein, W., stauffer, D. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 1262.

Hennion, M., ronzaud, D., Guyot, P. (1982), *Acta Metall. 30*, 599.

Henzler, M., Busch, H. (1990), *Phys. Rev. B41*, 4891.

Hillel, A. J., Edwards, J. T., Wilkes, P. (1975), *Philos. Mag. 32*, 189.

Hirotsu, S., kaneki, A. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: PLenum Press. pp. 481－486.

Hoffer, J. K., Campbell, L. J., Bartlett, R. J. (1980), *Phys. Rrev. Lett. 45*, 912.

Hohenberg, P. C., Halperin, B. I. (1977), *Rev. Mod. Phys. 49*, 435.

Hohenberg, P. C., Nelson, D. (1979), *Phys. Rev. B20*, 2665.

Horner, H., Jüngling, K. (1979), *Z. Phys. B36*, 97.

Houessou, C., Guenoun, P., Gastaud, R., Perrot, F., Beysens, D. (1985), *Phys. Rev. A32*, 1818.

Houston, E. L., Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1966), *Acta Metall. 14*, 1685.

Huse, D. A. (1986), *Phys. Rev. B34*, 7845.

Huse, D. A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 5383.

Izumitani, T., Takanaka, M., Hashimoto, T. (1989), *J. Chem. Phys.* 92, 3213.

Jäckle, J., Pieroth, M. (1988), Z. *Phys. B72*, 25—39.

Jantzen, C. M. F., Herman, H. (1978), in: *Phase Diagrams: Material Science and Technology*, Vol. 5: Alper, A. A. (Ed.). New York: Academic Press. p. 127.

Joanny, J. F. (1978), *C. R. Acad. Sci. Ser. B286*, 89.

Johnson, W. A., Mehl, R. F. (1939), *Trans. AIME135*, 416.

Joshua, M., Goldberg, W. I., Onuki, A. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1175.

Kadanoff, L. P. (1976), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Vol. 5a: Domb, D., Green. M. S. (Eds.). London: Academic Press, Ch. 1.

Kampmann, R., Wagner, R. (1984), in: *Decomposition of Alloys: the Early Stages*: Haasen, P., Gerald, V., Wagner. R., Ashby, M. F. (Eds.). Oxford: Pergamon Press, pp. 91—103.

Kaski, K., Binder, K., Gunton, J. D. (1984), *Phys. Rev. B29*, 3996.

Katano, S., Iizumi, M. (1984), *Phys. Rev. Lett. 52*, 835.

Katano, S., Iizumi, M. (1988), in: *Dynamics of Ordering*

Processes in Condensed Matter: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press. pp. 321—325.

Kawasaki, K. (1972), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Vol. 2; Domb, C., Green, M. S. (Eds.). New York: Academic Press, Ch. 11.

Kawasaki, K., Ohta, T. (1978), *Prog. Theor. Phys.* *59*, 362.

Kawasaki, K., Imeada, T., Gunton, J. D. (1981), in: *Perspectives in Statistical Physics*: Raveché, H. J. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, p. 203.

Kehr, K. W., Binder, K., Reulein, S. M. (1989), *Phys. Rev. B39*, 4891.

Khachaturyan, A. G. (1983), *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley.

Klein, W., Unger, C. (1983), *Phys. Rev. B28*, 445.

Komura, S., Osamura, K., Fujii, H., Takeda, T. (1985), *Phys. Rev. Lett. B11*, 1278.

Komura, S., Takeda, T., Osamura, K., Okuda, K. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 251—255.

Konigsveld, R., Kleintjens, L. A., Nies, E. (1987), *Croat. Chem. Acta 60*, 53.

Konishi, H., Noda, Y. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 309—314.

Kostorz, G. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 199—210.

Kramer, E. J., Green, P., Palmstrom, C. (1984), *Polymer 25*, 473.

Kuo, S. Y., Viskar, A. V. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C125.

Lai, Z. W., Mazenko, G. F., Valls, O. T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*, Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 45—56.

Langer, J. S., Schwartz, A. J. (1980), *Phys. Rev. A 21*, 948.

Langer, J. S., Baron, M., Miller, H. D. (1975), *Phys. Rev. A 11*, 1417.

Laslaz, G., Guyot, P., Kostorz, G. (1977), J. *Phys. (Paris) C7*, 406.

Lawrie, I. D., Sarbach, S. (1984), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 9; Domb, C., Lebowitz, J. L. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 1—161.

Lebowitz, J. L., Penrose, O. (1966), J. Math. Phys. 7, 98.

Lebowitz, J. L., Marro, J., Kalos, M. H. (1982), *Acta Metall. 30*, 297.

Lifshitz, I. M. (1962), *Sov. Phys. JETP 15*, 939.

Lifshitz, I. M., slyozov, V. V. (1961), *J. Phys. Chem. solids 19*, 35.

Lipowsky, R., Huse, D. A. (1986), *Phys. Rev. Lett. 52*, 353.

Lironis. G., Heermann, D. W., Binder, K. (1989), *J. Phys. A: Math. Gen. 23*, L329—L334.

Livet. F., Bloch, D. (1985), *Scr. Metall. 10*. 19.

Luggi, N., Simon, J. P., Guyot, P. (1980), *Acta Metall. 28*, 1115—1122.

Lyon. O., simon, J. P. (1987), *Phys. Rev. B35*, 5164.

Manning, J. R. (1986), *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*. Princeton: *Van Nostrand*.

Marro, J., Bortz, A. B., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L. (1975), Phys. Rev. *B12*, 2000.

Marro, J., Lebowitz, J. L., Kalos, M. H. (1979), Phys. Rev. Lett. 43, 282.

Meshiyama, H. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press. pp. 355—360.

Matsuura, M. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 349—354.

McPherson, R. (1987). *J. Mater. Sci. Lett. 6*, 795—796.

Meakin, P., Metiu, H., Petschek, R. G., Scalapino, D. J. (1983), *J. Chem. Phys. 69*, 1948.

Meier, H., Strobl, G. R. (1988), *Macromolecules 20*, 649.

Milchev, A., Heermann, D. W., Binder, K. (1988), *Acta Metall. 36*, 377—383.

Mirold, P., Binder, K. (1977), *Acta Metall. 25*, 1435.

Morii, Y., Gaulin, B. D., spooner, S. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 239—244.

Mouritsen, O. G. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 850.

Mouritsen, O. G., Praestgaard, E. (1988), *Phys. Rev. B38*, 2703—2713.

Müller-Krumbhaar, H. (1974), *Phys. Lett. 50A*, 27.

Nishihara, s., Noda, Y., Yamada, Y. (1982), *Solid*

State Commun. 44, 1487.
Noda, Y. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York, Plenum Press, pp. 373—342.
Nono, Y., Nishimura, S., Yamada, Y. (1984), *J. Phys. Soc. Jpn.* 53, 4241.
Nose, T. (1987), *Phase Transit.* 8, 245.
Ohta, T. (1984), *Prog. Theor. Phys.* 71, 1409.
Ohta, T., Nozaki, H. (1989), preprint referred to by Bales and Wiltzius (1989).
Ohta, T., Enomoto, Y., Kawasaki, K., Sato, A. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 127—132.
Ohta, T., Jasnow, D., Kawasaki, K. (1982), *Phys. Rev. Lett.* 49, 1223.
Okada, M., Han, C. C. (1986), *J. Chem. Phys.* 85, 5317.
Oki, K., Hasaka, M., Eguchi, T. (1973), *Jpn. J. Appl. Phys.* 12, 1522.
Onodera, Y., Hirano, K. (1986), *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 1048.
Onodera, Y., Hirano, K. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 293—298
Onuki, A. (1984), *Phys. Lett.* *A101*, 286.
Onuki, A. (1986a), *Phys. Rev.* *A34*, 3528.
Onuki, A. (1986b), *J. Chem. Phys.* 85, 1122.
Onuki, A. (1989a), *Ginzburg-Landau Approach to Elastic Effects in the Phase Separation of Solids*, Kyoto University preprint RIFP 818.
Onuki, A. (1989b), *Long-Range Interactions Through Elastic Field in Phase Separating solids*, Kyoto University preprint RIFP 820.
Onuki, A. (1989c), *Int. J. Thermophys.* 10, 293.
Onuki, A., Kawasaki, K. (1978), *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 64, 436.
Onuki, A., Kawasaki, K. (1979), *Ann. Phys.* 121, 456.
Oono, Y., Puri, S. (1988), *Phys. Rev.* A 38, 434.
Osamura, K. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 187—198.
Penrose, O., Lebowitz, J. L. (1971), *J. Stat. Phys.* 3, 211.
Petschek, R., Metiu, H. (1983), *J. Chem. Phys.* 79, 3443.
Pincus, P. (1981), *J. Chem. Phys.* 75, 1996.
Pine, D. J., Easwar, N., Maher, J. V., Goldburg, W. I. (1984), *Phys. Rev.* *A29*, 308—315.
Pistoor, N., Binder, K. (1988a), *Colloid Polym. Sci.* 266, 132.
Pistoor, N., Binder, K. (1988b), in: *Polymer Motion in Dense Systems*; Richter, D., Springer, T. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 285—289.
Puri, S., Oono, Y. (1988), *Phys. Rev.* *A38*, 1542.
Rao, M., Marro, J., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L. (1976), *Phys. Rev.* *B13*, 2000.
Rikvold, P. A., Gunton, J. D. (1982), *Phys. Rev. Lett.* 49, 226.
Rogers, T. M., Elder, K. R., Desai, R. C. (1988), *Phys. Rev.* *B37*, 9638.
Rouse, P. E. (1953), *J. Chem. Phys.* 21, 1273.
Sadiq, A., Binder, K. (1984), *J. Stat. Phys.* 35, 517.
Sahni, P. S., Gunton, J. D. (1980), *Phys. Rev. Lett.* 45, 369.
Sahni, P. S., Gunton, J. D., Katz, S., Timpe, R. (1982), *Phys. Rev.* *B25*, 389.
San Miguel, M., Gunton, J. D., Dee, G., Sahni, P. S. (1981), *Phys. Rev.* *B23*, 2334.
Sariban, A., Binder, K. (1989a), *Polym. Commun.* 30, 205.
Sariban, A., Binder, K. (1989b), *Colloid Polym. Sci* 267, 469.
Sato, R., Han, C. C. (1988), *J. Chem. Phys.* 88, 2057.
Scher, M., Zallen, R. (1970), *J. Chem. Phys.* 53, 3759.
Selke, W. (1987), *J. Phys.* *B20*, L155.
Siggia, E. (1979), *Phys. Rev.* *A20*, 595.
Simon, J. P., Guyot, P., Ghilarducci de Salva (1984), *Philos. Mag.* *A49*, 151.
Singhal, S. P., Herman, H., Kostorz, G. (1978), *J. Appl. Crystallogr.* 11, 572.
Sinha, D. N., Hoffer, J. K. (1981), *Physica 107B*, 157.
Snyder, H. L., Meakin, P. (1983), *J. Chem. Phys.* 79, 5588.
Srolovitz, D. J., Grest, G. S. (1985), *Phys. Rev.* *B32*, 3021.
Stanley, H. E. (1971), *An Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford: Oxford University

Press.

Stauffer, D. (1985), *An Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor and Francis.

Stauffer, D., Ferer, M., Wortis, M. (1972), *Phys. Rev. Lett.* 29, 245.

Sur, A., Marro, J., Lebowitz, J. L., Kalos, M. H. (1977), *Phys. Rev. B15*, 535.

Takahashi, J., Kuwayama, M., Kamiya, H., Takatsu, M. (1988), *Mater. Sci.* 23, 337.

Takeda, S., Kulik, J., De Fontaine, D. (1987), *Acta Metall.* 35, 2243—2254.

Tokuyama, M. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 63—70.

Tokuyama, M., Enomoto, Y., Kawasaki, K. (1987), *Physica A143*, 187.

Tomita, H. (1984), *Prog. Theor. Phys.* 71, 1405.

Tomokiyo, Y., Yahiro, K., Matsumura, S., Oki, K., Epudi, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 233—238.

Tomozawa, M., MacCrone, R. K., Herman, H. (1970), *Phys. Chem. Glasses11*, 136.

Toral, R., Chakrabarti, A., Gunton, J. D. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 60, 2311.

Tringides, M. C., Wu, P. K., Moritz, W., Lagally, M. G. (1986), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, 277.

Tringides, M. C., Wu, P. K., Lagally, M. G. (1987), *Phys. Rev. Lett.* 59, 315—318.

Unger, C., Klein, W. (1984), *Phys. Rev. Lett. B29*, 2698.

Villain, J. (1985), in: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*: Pynn, R., Skjeltorp, A. (Eds.). New York: Plenum, p. 423.

Villain, S. (1986), *Europhys. Lett.* 2, 531—537.

Wagner, C. (1961), *Z. Elektrochem.* 65, 243

Wagner, R., Kampmann, R. (1990), in: *Materials Science and Technology*, Vol. 5, *Phase Transformations in Materials*: Haasen, P., (Ed.). Weinheim: VCH, Ch. 4.

Wang., G. C., Lu, T. M. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50, 2014.

Wilcoxon, J. P., Schaefer, D. W., Kaler, E. W. (1988), *Phys. Rev. Lett.* 60, 333.

Wiltzius, P., Bates, F. S., Dierker, S. B., Wignall, G. D. (1987), *Phys. Rev. A36*, 2991.

Wong, N. C., Knobler, C. M. (1978), *J. Chem. Phys.* 69, 725.

Wong, N. C., Knobler, C. M. (1979), *Phys. Rev. Lett.* 43, 1733.

Wong, N. C., Knobler, C. M. (1981), *Phys. Rev. A24*, 3205.

Wortis, M. (1985), in: *Fundamental Problems in Statistical Physics*, Vol. VI: Cohen, E. G. D. (Ed.). Amsterdam: North-Holland, pp. 87—123.

Wu, P. K., Perepezko, J. H., McKinney, J. T., Lagally, M. G. (1983), *Phys. Rev. Lett.* 51, 1577.

Wu, P. K., Tringides, M. C., Lagally, M. G. (1989), *Phys. Rev. B39*, 7595.

Yagi, T., Lu, Z. -L. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 313—348.

Yaldram, K., Binder, K. (1989), *Spinodal Decompositon of a Two-Dimensional Model Alloy with Mobile Vacancies*. University of Mainz, preprint.

Yokota, H. (1978), *J. Phys. Soc. Jph.* 45, 29.

Zarzycki, J., Naudin, F. (1969), *J. Non-Cryst. Solids* 1, 215.

Zettlemoyer, A. C. (1969), *Nucleation*. New York: Dekker.

Zuo J. -K., Wang, G. -C., Lu, T. M. (1989), *Phys. Rev. B40*, 524—533.

8 高压相变

L. Ruoff

Department of Materials Science and Engineering.
Cornell University, Ithaca, MY, U. S. A.
(雷新亚译 李百秦校)

目 录

符号与缩语表

A，B，C	晶格参数
a，b，c	晶格参数
a，c，P_0，T_0	Simon-Glatzd 方程中的参数
E_0	冲击实验中零压下的内能
E_H	冲击实验中的 Hugoniot 内能
n_0	零压下的折射率
P	压强
P_H	Hugoniot 压强
T	温度
T_H	Hugoniot 温度
U	摩尔内能
U_P	粒子速度
U_S	冲击速度
V	摩尔体积
V_0	零压下的摩尔体积
V_H	冲击 Hugoniot 状态体积
V_M	金属化摩尔体积
Z	内部原子位置
Δ	内部原子位置
Q_0	零压下的密度
DAC	金刚石顶砧室
EDXD	能量色散 X 射线衍射

•p. 475•

8.1 引　言

高压研究是探索固体中键和电子状态本质的有力工具。由于高压经常在元素或化合物中产生出许多新的结构，所以它成为显著改变原子间距和配位数（最近邻数目）的一种途径。下面将详细描述两个实例。硅材料加压时发生相变，其配位数变化如下：从4到6到8到12，氙在高压下配位数不变（尽管发生从面心立方到六角密堆结构的相变），但在172GPa（1.72Mbar）高压下，其原子间距比低温常压下固体氙的原子间距减小了33%。高温高压下形成的相还可以被保留到大气压下，例如金刚石和立方氮化硼，现在都已进行商业化生产。

对于在本章中将作为实例来论述的许多固体，我们已经从第一性原理出发对于不同的相详细计算了能量随体积的变化，并且计算了发生相变时的压强，在几种情况下精确预言了与实验结果相符的相变压强。在许多情况下这些计算是针对零温度条件下内能或内能对体积的一阶导数（即压强的负值）的计算，因为当 $T=0$时，

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V} \tag{8-1}$$

由于大多数情况下转变压强随温度的改变变化不大，所以在0（K）温度下计算的转变压强对于室温下的转变压强来说仍然是很好的近似。在有些情况下计算了声子行为，这样将热力学贡献也包含进来，另外还在给定温度下计算了每个相的吉布斯自由能与压强的关系曲线(经常使用一些近似)。部分计算内容涉及到两相状态方程的计算。特定温度下的相变压强就是当两相的吉布斯自由能相等时的压强。

以上的计算有可能把相变压强作为温度的函数来预言。有时计算将导致相变压强附近软化的声子模的出现，这表明相变是由切向位移导致的。

不管是从第一性原理出发的计算还是高压实验，都存在一些限制。一般来说理论工作者有必要假设所生成相的晶体结构并计算出它的性质。可以假设生成相有几种不同的结构。对于在室温和常压下具有金刚石四重配位立方结构的硅，理论工作者可以假设有可能将硅的配位数增加至六个（可能已有实验证据），因此理论工作者可以把β-Sn、NaCl和NiAs结构作为可能的高压生成相来研究。这种方法的缺点（不是在这种情况，因为β-Sn结构已经形成）是计算所得的生成相的结构有可能不包括在实际形成的结构中。在高压实验中，样品可以很小，在百万帕斯卡压强下，它可能缩小至10^{-10}cm^3。对于如此微小的样品，与结构研究如X射线衍射所需的时间相比，相变经常在更短的时间内发生。因而在非常高的压强下会缺少动力学信息。进一步，新相通常不能用许多实验技术例如透射电子显微术来进行研究，因为更多的情况是高压相将回向转变为某一低压相，并非初始相就是某种新的亚稳相。

•p. 476•

我们将简要地介绍产生和测量静压的实验技术，并给那些对特定种类仪器的细节感

兴趣的读者提供足够的参考文献。接着将简单介绍用以研究高压材料的实验技术。也将用类似的方法介绍冲击实验。举例将用到几组不同的材料：Ⅳ族元素（C，Si，Ge，Sn），Ⅲ Ⅴ族化合物（包括等电子对 InSb 和 Sn），等电子系列 BaTe，CsI 和 Xe（不仅包括相变，还有金属化，一种电子相变）、分子固体中的相变（包括作为压强和温度函数的H_2和 He 的熔化，以及O_2，N_2和H_2的可能的金属化）。

这里我们用吉帕斯卡(GPa)作为压强单位。我们注意到海洋最深处的压强是0.1GPa，而地球中心处是361GPa（Stacey，1969）。在早期的参考文献中，10kbar＝1GPa，1Mbar＝100GPa。最近在X射线衍射的研究中，静态高压实验已经获得超过361GPa 的压强（Ruoff 等，1990），而冲击实验已经达到这些压强以及更高的压强。

8.2 实验技术

8.2.1 高压的产生及测量

研究中采用的压力容器随可及压强区域、所需温度范围和所作物理测量或所要进行的过程的不同而有所不同。在1—2GPa 的低压情况下，利用液体、气体的活塞圆柱装置，可以对数量级为100cm^{3}的体积进行加压（Bradley，1969）。在6GPa 压强下，在立方体装置（Zeitlin，1965）或带状装置中（Bundy，1963）将出现1700℃的高温（时间越短，温度越高）。对于这些装置，可用于研究的典型体积为1cm^3。在像带状物一类的装置中很典型的做法是将两个合适的柱状钢制圆筒相互嵌套，然后将最后的内压装置、掺钴的碳化钨圆筒压入前面那个组合的圆筒中去。可以利用这类装置来研究金刚石和立方氮化硼的形成。更大的系统是用作商业生产的。对顶砧系统(利用碳化物砧室)可以用来在体积为10^{-3}cm^{3}数量级的样品室中产生约20GPa 的压强（Drickamer 和 Balchan，1962；Drickamer，1970）。最后，基于X射线的测量结果，金刚石砧室可以在10^{-10}cm^{3}数量级的体积内产生出300GPa 的压强（Mao 和 Hemley，1990；Vohra 和 Ruoff，1990）。当然，较大的体积可以在较低压强下利用更大的砧尖，这样就可以在10^{-6}cm^{3}数量级的体积内达到20GPa 的压强。因为金刚石砧室提供了光学窗口和X射线窗口，所以它特别适合于研究相变。

·p.477·

8.2.2 静态压力下的物理测量

在低压下，压强可以用自由活塞压强计来测量（Newhall 等，1963），接着可用二级压强计（例如电阻压强计）对压强进行校正（Molinar 等，1986）。绝对压强也可以通过在短时间间隔以及整个时间区间内同时测量立方晶体的尺寸和超声传播时间来测量（Ruoff 等，1973）。高达7.7GPa 的压强可以利用准自由活塞方法（Haygarth 等，1971）来测量。在这个压强区域的许多相变可以通过电阻的变化来观察（Haygarth 等，1971；Zeto 等，1971），这些可以用来对带状仪器进行校正，例如，通过压强校正获得一个力。7.7GPa 以上的所有静态压强的测量都取决于材料的物态方程，例如，在冲击实验中获得的金（Jamieson 等，1980）。一旦知道物态方程，就可以利用X射线测量得到晶格参数，由此得到体积，接着是压强。一个方便的二级压强度量是基于红宝石荧光R_1峰的移动(Piermarini

等，1975)。人们已经在金刚石砧室中利用上述的 X 射线测量来校正直至180GPa 的压强(Mao 等，1978)。红宝石信号在高压下被弱化，而且经常被金刚石的荧光所掩盖（在80—180GPa 下、与金刚石有关）(Ruoff 和 Vohra，1989)。在高于大约200GPa 的压强下，很遗憾不能利用红宝石的荧光信号作量度，因为它的峰很宽，而且在准静压条件下变得很弱(Vohra 和 Ruoff，1990b)；此外也有可能在这些压强下，不同的红宝石荧光体系混合在一起（Eggert 等，1989)，从而不可能进行推断。

8.2.3 高压下的结构技术与其他技术

在很高的压强下，最广泛应用的 X 射线衍射研究方法是能量色散的 X 射线衍射(EDXD)(Baublitz 等，1981；Brister 等，1988)。结合使用同步辐射源和带有 EDXD 的金刚石砧室，我们已经发现了大量的结构相变。在 Cornell 高能同步辐射源进行的这类研究实例已经见诸报道(Ruoff，1988a；Ruoff，1988b)。有人已经在一小时内获得了铼在216GPa 压强下的衍射谱，这些衍射谱显示了十二个衍射峰（六角密堆）(Vohra 等，1987)。5μm 直径的准直光束被用来研究最大到255GPa 的各种压强下的金刚石尖端的压强分布(Vohra 等，1987)。最近基于铂的 EDXD 测量已获得282和302GPa 的 X 射线测量压强(Vohra 和 Ruoff，1990a；Mao 和 Hemley，1990)，而铂的物态方程由冲击实验确定(Holmes 等，1989)。最近在3.7Mbar 压强下对钨进行了 X 射线衍射的实验研究（Ruoff 等，1990)。在这一压强下钨保持 b.c.c. 相，在0.04立方费米的样品中获得了有6个峰的漂亮的衍射图案。其压强由测得的晶格参数和冲击物态方程的等温线来确定(McQueen 等，1970)。这里必须强调的是在例如10GPa 的适度压强下利用更大样品所进行的研究不需要同步辐射源。旋转阳极系统很容易满足实验要求的条件。

·p.478·

用于粉末或多晶样品的另一衍射技术是角度色散（Debye-Scherer）衍射法。在早期这是与碳化钙砧室活塞装置（Perez-Albuerne 等，1964）和金刚石砧室一起使用的主要技术(Bassett 等，1967)。最近这项技术已经与显影版(Fujii 等，1989)、位置敏感探测器(Finger 等，1969）和配有同步辐射单色源的胶片（Meade 和 Jeanloz，1990）一起使用。角度色散法比能量色散法具有更高的分辨率。

单晶技术已经用于高压研究，以决定复杂晶体的结构，例如，在氧气中直至大约20GPa 的不同压强（Schiferl 等，1983)。在金刚石垫片的单晶研究中需要大的窗口，因而单晶研究被局限于压强远远低于1Mbar（100GPa)。但是，利用同步辐射源，即使在室温、25GPa 压强下，固态氢的结构也可以作为压强的函数来研究（Hazen 等，1987)。为了准确地确定内部原子位置，在高压下需要进行单晶研究。

光学研究

在有些情况下，利用显微镜可以在金刚石砧室中直接观察相转变。因而在室温9.9GPa 压强下氧的颜色从浅橘色至深红色的突然变化是由于氧从 δ 相到 ε 相的转变（d'Armour 等，1981)。我们在其它地方讨论 Raman 光谱术的高压应用（Hemley 和 Porter，1988)。样品的 Raman 谱的突然变化是相变特征，它可以提供生成相的信息。因此从 Raman 谱的研究中我们可以知道在30GPa 压强下 CeO_2 经历了一个相变，而后的 X 射线测量

表明存在一个从紫石英结构向 α-$PbCl_2$结构的结构变化（Duclos 等，1988）。

光反射率研究可以指出一级绝缘体（半导体）向金属转变的相变点（Syassen 和 Sonnenschein，1982）。光吸收实验也可以用于研究带隙的连续减小，而光学反射率研究可以由红外反射率的增加作为能带重叠金属化（Vohra，1988）开始的特征。

尽管有些金刚石可以作为常压条件下良好的光学窗口，其光学性质仍会出现突变（Ruoff 和 Vohra，1989），而最近的研究表明在高于200GPa 左右的压强下，金刚石不能再作为窗口使用（Vohra 和 Ruoff，1990c）。

电阻改变

电阻测量广泛地应用于固体相变的探测（Bridgman，1958）。它还可以用于研究绝缘体-金属和金属-金属相变。有关把这些技术推广应用于金刚石砧室的情况，将在其他地方进行讨论。在这里此类测量局限于大约100GPa 的压强范围内。这类技术可用来研究在零点几 Kelvin 温度范围内正常金属态转变为超导金属态的相变（Weir 和 Ruoff，1988）。

8.2.4 冲击压强及其诊断

·p.479·

通常可以有两条途径产生高压冲击波。可以利用爆炸来产生冲击波，或在圆柱体撞击静态样品之前利用空气枪将圆柱体加速到非常高的速度（Nellis，1988）。在这种最简单的情况下，将产生单轴冲击波，冲击波以冲击速度 U_s 通过固体（高于材料中的声速），而冲击波通过的样品以速度 U_P 运动。实验寿命是微秒量级。如果冲击波产生的压强远远大于固体的屈服强度，我们可以忽略这一强度，因此可以把固体作为流体进行处理，就像最初由 Hugoniot 做的那样。在这类实验中，体积从 V_0减至 V_H，温度从 T_0增加至 T_H，压强从 P_0增加至 P_H，内能从 E_0增加至 E_H。于是能量、动量和质量的守恒导致

$$V_H = V_0(U_S - U_P)/U_S \tag{8-2}$$

$$P_H = Q_0 U_S U_P \tag{8-3}$$

$$E_H - E_0 = (V_0 - V_H)P_H/2 \tag{8-4}$$

在一次实验中对 U_S 和 U_P 的测量就能给出方程左边的数值。一系列的实验就给出了 Hugoniot 状态方程 $V_H(P_H)$。

在冲击实验中产生高压时，就能达到高温，必须具体地利用热力学数据来获得室温下的状态方程 $P(V)$（Nellis，1988）。在例如铂的硬材料中，可以达到 Mbar 区域的压强（Holmes 等，1989）。

如果相变的发生伴随着大的体积改变，这些变化可以从 U_S-U_P 图上表现的不连续性中直接观察到，否则通常是近乎线性的。因而在13GPa 压强以及计算温度约400K 下观察到的铁的相变（Barker 和 Hollenback，1974），经 X 射线研究证明是 b.c.c. 至 h.c.p.（α-ϵ）的结构相变。在非常高的压强下，相变体积变小，那么就需要其它技术来测定相变。一种光学技术已用来测量冲击样品中的声速，在200GPa 压强和计算温度4400K 下，观察到铁中 h.c.p. 相向可能是 f.c.c. 相的转变，而在243GPa 和计算温度5000K 下观察到它的熔化相变（Brown 和 McQueen，1986）。利用多孔样品可以在给定压强的实验中提高所能达到的温度。

对冲击至100GPa的LiF晶体所作的闪光X射线衍射表明，被冲击的材料中存在长程序，并且从X射线实验中推导得出的冲击压缩值与从Hugoniot关系中导出的值一致(Johnson和Mitchell，1980)。

人们已经对N_2一类的流体进行过脉冲Raman、发射和吸收光谱，以及电导率测量(Nellis等，1986)。在100GPa压强范围内的冲击实验数据在许多方面与静态实验数据是互补的。更重要的是，它提供了状态方程的数据，这些是Mbar区域的所有静态高压测量的基础。

8.3 Ⅳ族元素

8.3.1 碳

·p.480·

图8-1中所示为碳的P-T相图，这在现阶段看来是最可能真实的相图(Bundy，1989a)。对于金刚石液相共存线的斜率问题已有许多讨论，过去的相图上显示为负值(Bundy，1989a)，而现在根据冲击实验(Shaner等，1984)和金刚石砧室中的激光致热实验(Weathers和Bassett，1987)，斜率略大于零。图中给出了与动力学行为相关的四个特征区域：

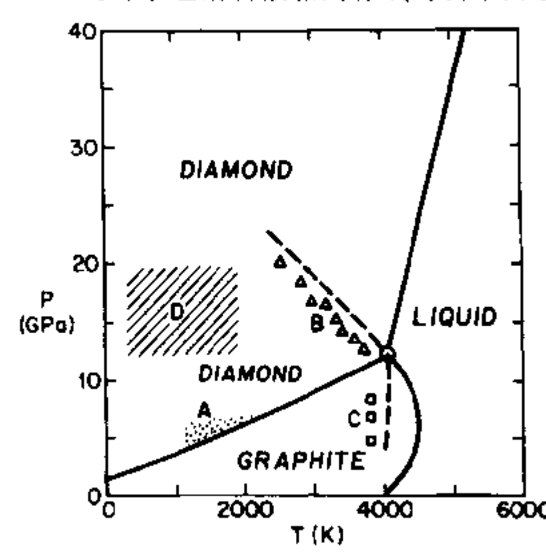


图8-1 碳的P-T相图。A区是石墨发生催化转变的区域(静态生产金刚石的范围)。B区发生石墨到金刚石的自发转变。C区金刚石快速转变成石墨。在D区中，存在六角石墨转变为六角金刚石的自发缓慢的马氏体转变(相图经由Bundy修正，1989b)

(A)当碳溶于金属熔体，例如铁、镍，或钴的熔体中时，石墨至金刚石的转变快速发生的区域，正是在这个区域利用静态高压装置来进行金刚石的商业化生产。

(B)纯石墨快速转变为金刚石的区域。这一区域位于石墨熔化线的延长线附近。现阶段如果利用静压装置，在大的体积中不能达到这些温度和压强。但是，在这一区域中如果利用冲击方法，就能商业化地生产出金刚石(Bergmann，1981)。

(C)为金刚石快速转变为石墨的区域，它位于金刚石熔化线的延长线附近。

(D)六角相石墨加压时电阻率发生急剧下降的区域。在这一区域的高温段对六角相石墨退火处理将产生六角相金刚石。

在室温下对石墨加压超过12GPa时，电阻率有一较大的降低(Bundy，1989b)。如果压强撤消，又还原至石墨相。但是，如果在高于12GPa的压强下，上升温度并保持在1000K，就可以获得六角相金刚石。接着如果降至室温，压强回到常压，六角金刚石相被保留下来。有证据证明转变为六角相的相变是马氏体相变。用六角相金刚石很容易刻划蓝

宝石。就像立方相金刚石那样，六角相金刚石具有 sp^3 四面体键。据信在形成六角相的 P、T 空间中，所有的点都是亚稳相，而且六角相金刚石结构只能在那个区域生长，这是因为六角金刚石相的生长动力学更为优先，而在那个区域由石墨直接转变为立方相金刚石的动力学过程太慢。在常压下将六角金刚石加热至高于2000K 的温度，就形成立方金刚石。当立方金刚石进入 D 区域，它保留立方金刚石结构。

六角金刚石的形成区域有可能扩展至更高的压强。对于低温下压强增加超过12GPa时，电阻率出现大的降低并可逆的现象，我们还不清楚其原因。在这个区域需要进行常压下的结构研究。已有许多关于液相碳是否是金属的讨论。这是一个已经由 Bundy 讨论过而没有解决的问题(Bundy，1989b)。目前还不知道使立方金刚石结构稳定的最大压强，但是这一压强肯定很高。在室温下，金刚石砧室已经能承受378GPa 的压强，而没有发生变化(Ruoff 等，1990)。假设金刚石能转变为其他可能结构的理论计算表明，在静态1200GPa 压强下(仍为绝缘体)它可以转变为 BC8结构，而在2300GPa (Yin 和 Cohen，1983；Biswas 等，1984) 压强下，它可以转变为简立方结构。我们在后面将会看到这些计算已被证明在硅和锗中是相当准确的。然而，金刚石将转变为目前还没有考虑到的结构，而且这有可能在低压下出现，这些情况总是有可能的。

·p.481·

我们应该注意到金刚石砧室的应力状态不属于流体静力学。因此位于切应力最大点处的负载金刚石砧室中的应力状态几乎是单轴压状态 (沿着压缩轴)，而侧向压缩应力要小一个数量级。实际上在金刚石砧室中当金刚石承受375GPa 的压强时，金刚石在那点将弹性畸变成四面体晶体，c/a 约为0.85；金刚石在这一点将是高度双折射的，沿着[100] 负载方向的折射率和法向的折射率之差为2.1。室温和常压下，立方金刚石的折射率为2.41。Nielsen 针对单轴压缩应力对金刚石的影响进行了理论研究(Nielsen，1986)。此外，当金刚石承受2Mbar 以上的压强时，其荧光是很强的红光，而且强度随压强的增加而增加 (Vohra 和 Ruoff，1990c)。这些结果对于金刚石作为 Mbar 压强区域研究的光学窗口的应用具有深刻的意义。

8.3.2 硅和锗

人们已对硅中的相变进行过综述 (Duclos 等，1987)，还研究压强范围高达248GPa 的状态方程 (Duclos 等，1990)。锗在压强高达125GPa 的状态方程 (Vohra 等，1986) 也已经有人研究过。硅和锗在常压下都是金刚石结构，具有四重配位的四面体键合。Si 在12GPa 压强下转变为 β-Sn 结构(白锡)，而锗在11GPa 下转变为 β-Sn 结构。β-Sn 结构由体心四面体晶格组成，以000和$0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$为基轴。当 c/a 之比为0.528，即所谓的理想比值时，原子是六重配位。相变的体积改变约为17.5%。β-Sn 多晶物是金属，而且具有超导性质。

对β-Sn 多晶进一步升高压强将导致向简单六角相的转变，硅在13—16GPa 下发生转变 (Olijnyk 等，1984；Hu 和 Spain，1984)，而锗在75±3GPa 发生转变 (Vohra 等，1986)。这是一个准八重结构。在两种情况中 $c/a=0.92$，单位数值将给出八重配位。独立地进行从头开始赝势计算，在 Ge 的 β-Sn 至 s.h. 的转变中，给出81GPa 作为计算的相变压强 (零 Kelvin 温度)。对于 Si 有一组相变，首先是从 s.h. 相至中间相的转变，而后在39GPa 转变为12重配位的六角密堆相，最后在78±3GPa 转变为面心立方相，压强到

248GPa 没有进一步的相变，而且没有人期望再加上高一个数量级的压强（至 b.c.c.）（Duclos 等，1990）。关于从 h.c.p. 至 f.c.c. 结构的多个第一性原理计算结果领先于测量结果，给出的压强值为76、80和116GPa（Duclos 等，1987）。对于 Ge，在102±5GPa 的压强下，存在一个从 s.h. 结构向一个据推测是具有双六角密堆指数的结构的相变（Vohra 等，1986）。但是，理论计算表明在这一压强下 h.c.p. 结构具有更低的吉布斯自由能，这暗示着在105GPa 压强下应为 s.h. 向 h.c.p. 的相变（Vohra 等，1986）。

·p. 482·

这类计算表明在硅（Chang 和 Cohen，1985；Sharma 和 Sikka，1985）和锗（Chang 和 Cohen，1986）中，β-Sn 至 s.h. 和 s.h. 至 h.c.p. 结构的相变极可能与软声子模式有关。对于 Si 的 s.h. 相和六角相的超导相变温度进行过理论计算和实验测量，结果表明两者合理地保持一致（Erskine 等，1986）。直至248GPa，Si 的实验的和理论的状态方程高度一致，其中体积比 $V/V_0=0.361$。当形成 Si 和 Ge 的高压相后撤去高压，发现常压下它们处于不同的亚稳结构：Si 具有每个元胞8个原子的体心立方结构（BC8），而 Ge 具有每个元胞12个原子的简单四面体结构（ST12）（Kasper 和 Richards，1964）。

8.3.3 锡和铅

现在已有对锡（至120Gpa）（Des-greniers 等，1989）和铅（至230GPa）（Vanderborgh 等，1990）的相变的总结。锡和铅都有两种相变。在10GPa 和室温下锡呈现出从 β-Sn 至体心四面体结构的相变，$c/a=0.91$而体积改变为5%。随着压强的增加，c/a 也随之增加，到压强达到44±2GPa 时，$c/a=1$。这一体心立方相能保留到至少是120GPa 的压强。

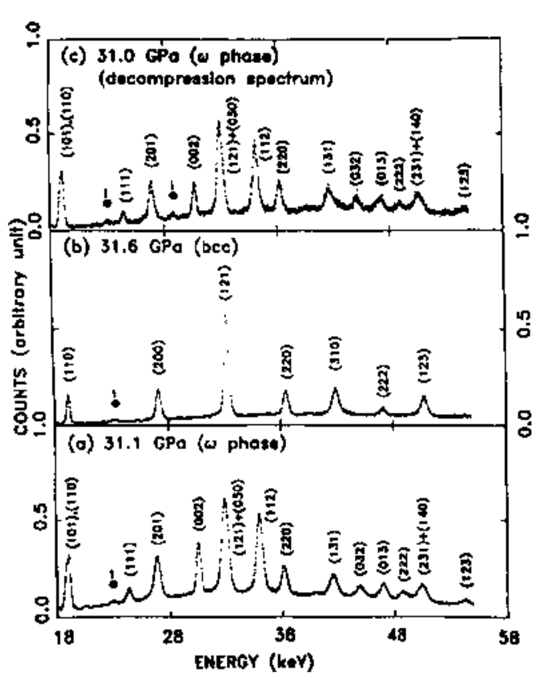


图8-2 室温下 Zr 在三个不同压强下的能量色散的 X 射线衍射谱。(a) 31.1GPa 下的 ω 相；(b) 进一步压缩至31.6GPa 的 b.c.c. 相；(c) 减压至31.0GPa 的逆向转变。符号 e 是 Ge 探针所遗漏的峰。这些谱由 CHESS 的 B1站收集所得，典型的收集时间是15分（摘自 Xia 等，1990）

在室温和13GPa 压强下铅从 f.c.c. 结构转变为 h.c.p. 结构，而体积的变化很小（0.01cm³/mole 数量级）。在109GPa 压强下，铅发生从 h.c.p. 到 b.c.c. 的相变。压强增加时，直至111GPa 才开始发生 h.c.p. 向 b.c.c. 的相变，并且当压强为200GPa 时相变才完成；而减压时，可在107GPa 压强下观察到从 b.c.c. 至 h.c.p. 的相变，并且当压强减至68GPa 时相变才结束。最近一些研究表明，b.c.c. 结构能保持稳定到272GPa 压强（Vohra 和 Ruoff，1990b）。在锡和铅中，最高压强相是 b.c.c. 结构。

8.3.4 钛、锆、铪

常压下钛在882℃下发生从 h.c.p. 至

b. c. c. 的结构柜变（Donahue，1982)。这一热力学所导致的相变是由于熵的变化，而这些熵与 b. c. c. 晶体的高振动熵相联系（Zener，1947)。众所周知，在高温下大量的金属元素将转变为 b. c. c. 结构。在2GPa 压强下存在一个向 ω 相的转变(Vohra 等，1977)。这种结构很有趣，因为它具有两类钛原子，其中一类具有准14重配位而另一类具有准11重配位。高压 ω 相与 b. c. c. 相紧密相关（请看图22. 3，Donahue，1982)。

·p. 483·

在室温下，锆具有 h. c. p. 结构（α 相），但在865℃常压下转变为 b. c. c. 相（β 相）(Donahue，1982)。就像钛那样，锆在高压（2. 2GPa）下经历 α-ω 相变，接着在更高的压强下（31GPa）转变为 b. c. c. 结构。含有这一相变的衍射图案示于图8-2中（Xia 等，1990a)。我们应注意到 ω 相只是 b. c. c. 相的超晶格。高压下 b. c. c. 相的形成归结于电子状态的改变；当压强增加时，发生从 s 带到 d 带的转移，结果是 d 带占据类似于常压下具有 b. c. c. 结构的下一列元素铌。因而压强导致的相变可以视为电子结构的变形。

在32GPa 压强下，铪类似于锆，发生从 h. c. p. 到 ω 相的相变，在71GPa 发生从 ω 相到 b. c. c. 的相变。b. c. c. 相能保持到252GPa，并具有体积比 $V/V_0=0.483$（Xia 等，1990b)。我们发现很有趣的是，在所有高原子序数的 IV 族元素（Zr，Sn，Hf，Pb）中高压结构都是 b. c. c. 结构，前面也提到了预期硅在10^{12}Pa 压强下也具有这种结构。

8. 4　III-V 族化合物

8. 4. 1　一级相变

绝大多数的 III-V 族化合物在常压下都具有四重配位的立方闪锌矿结构，在高压下转变成六重或准八重配位的结构。我们期望有可能形成β-Sn、NaCl 或 NiAs 这些结构，还有这些结构的畸变。由于 Si 和 Ge 都能转变为 β-Sn 结构，这是合理的选择。例如 GaSb 在6. 2GPa 压强下转变为 β-Sn 结构(Yu 和 Spain，1978)。从头开始赝势计算得出的转变压强为6. 3GPa，并证明这种结构明显地比 NaCl 或 NiAs 结构更为稳定（Zhang 和 Cohen，1987)。但是 InAs 在7. 0GPa 压强下转变为 NaCl 结构(Vohra 等，1985)，并且两个不同的第一性原理计算得到的转变压强分别为7. 8GPa (Christensen，1986）和8. 4GPa (Zhang 和 Cohen，1987)。我们应该注意到在更高的压强下（17. 0GPa 以上）形成 β-Sn 结构（Vohra 等，1985)，并且因为他们得出19. 5GPa，理论计算与此一致（Christensen，1986)。

·p. 484·

至于 GaAs，高压使四重配位闪锌矿相在 $P=16.6$GPa 下转变为图8-3所示的结构。我们注意到这一结构中在 B 方向上由交替的原子列构成。还注意到 $A\sim B$，并且 $C/2A\cong 0.50$，这一结构是准六重结构；在22. 9GPa 下一个原子具有以下最近邻（异类原子）原子：有两个原子相距2. 48Å，有两个原子相距2. 62Å，还有两个原子相距2. 58Å。相邻两个（002）面的切变运动（将 Z 减至零）一段距离 Z，加上微小的平移使得 $A=B=C$，将产生更对称的 NaCl 结构。

我们的实验证明 GaAsII 具有正交元胞（Weir 等，1989）之后，Zhang 和 Cohen (1989) 进行了更为详细的计算，计算结果表明能量最低的结构（在这些所考虑的结构之

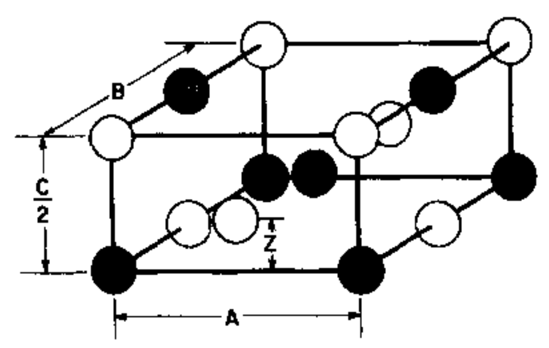


图8-3　22.9GPa 压强下有序 GaAs II 的半个元胞，$A=4.96\text{Å}$，$B=4.83\text{Å}$，$C=5.24\text{Å}$，$Z=0.19$，$C/2A=0.543$（摘自 Weir 等，1989）

中）是图8-3所示的那种结构。请注意，每个原子具有6个不同的最近邻位置。这一结构属于 Amm2空间群。它的自由能比 NaCl，β-Sn 或 NiAs 结构的自由能都低。有可能在更小的正交元胞中 Ga 和 As 原子具有不同的排列，从而一个原子具有四个同类近邻和两个异类近邻，但是 Zhang 和 Cohen (1989) 已经证明在 GaAs 中，由于明显大得多的 Ewald 能，这一结构具有比 NaCl，β-Sn 或 NiAs 结构更高的能量。（这一元胞具有 $a=A$，$b=B/2$，$c=C/2$，Ga 在000，As 在$\frac{1}{2}0\Delta$，其中 $\Delta=2Z$）。这种结构属于 Pmm2空间群，早期的科研工作者认为这是 InSb IV 结构（Yu 等，1978）。在最近关于 InSb 的文献中，我们提出 InSb IV 也具有图8-3所示的结构（Vanderborgh 等，1989）。在 GaAs 中，Ga 和 As 的原子数和散射因子太接近以致于实验不能区分有序态和无序态；InSb 也是如此。因此有必要依靠理论计算。这些计算都遵循的规则是具有一定配位数的有序结构应使异类原子近邻数达到最大。

8.4.2　六角结构

从早期的工作中我们知道 GaSb 从闪锌矿转变为β-Sn 类结构。接着在1987年，Zhang 和 Cohen 根据从头开始赝势计算预言，GaSb 在高压下形成的下一个相是图8-4所示的有序六角结构，计算得出在52.8GPa 压强下形成这一结构。

·p.485·

接着我们研究 GaSb，发现在26.4GPa 的压强下形成六角相（尽管我们没有证明这一结构是有序的）（Weir 等，1987）。这是第一次在化合物中发现这种六角晶体结构。前面已经说过，以前曾在 Si 和 Ge 中观察到这种结构。后来我们在80GPa 以上的 GaAs（Weir 等，1989）以及17.5GPa 以上的 InSb 中（Vanderborgh 等，1989）发现了这种结构。应该注意到 Zhang 和 Cohen 也对 GaSb 中具有4个同类原子、4个异类原子，以及6个同类原子、两个异类原子的六角结构作了计算，他们发现这些结构的能量都比图8-4所示的具有六个异类、两个同类近邻原子的结构更高。这种有序化的实验证实需要利用更复杂的衍射技术来完成。尽管 Zhang 和 Cohen 正确地预言了 GaSb 在β-Sn 类结构之后出现的结构，但他们预言的压强值比实验上的转变压强值大两倍。六角结构是一个准八重结构，当压强增加时，配位数随之增加。

8.4.3　高压下的砷化镓（GaAs）

16.6GPa 压强下形成的 GaAsII 相已经在8.4.1节中讨论过。

在24GPa 压强下，GaAs 从底心 GaAsII 结构转变为体心正交结构的 GaAsIII，如图8-5所示（Weir 等，1989）。这种相的结构相当有趣，它以简单的形式与另外两种结构，即β-Sn 类结构和六角结构联系在一起，如表8-1中所示。

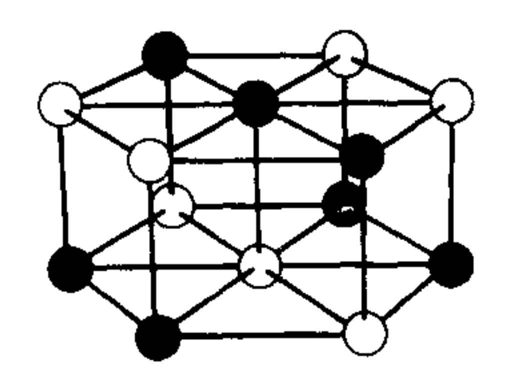


图8-4　GaSb 的有序六角结构

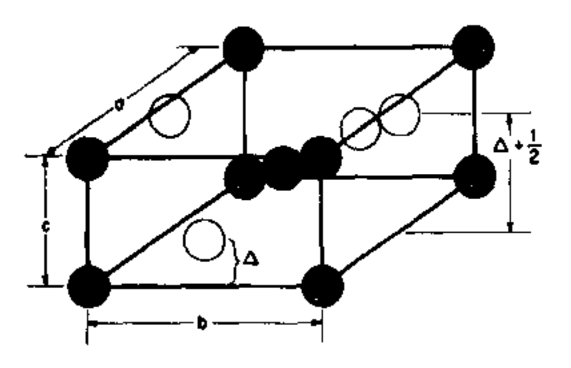


图8-5　有序 GaAsIII 的建议采用的元胞，表8-1中讨论的参量标明了这种 β-Sn 结构与图8-4中六角结构的关系（摘自 Weir 等，1989）

表8-1　GaAsIII 结构与其它结构的关系

结构	晶格参数		Δ
GaAs III[a]	$b/c=1.82$	$c=0.54a$	0.425
β-Sn	$a=b$	$c\sim0.5a$	1/4
SH	$b/c=\sqrt{3}$	$c\sim0.5a$	1/2

a　GaAsIII 在28.1GPa 压强的晶格参数为 $a=4.92$，$b=4.79$，$c=2.635$.

有序的 GaAsIII 结构可以通过对有序 β-Sn 结构（当 $a=b$ 和 $\Delta=1/4$时，每个元胞具有两个 Ga 和两个 As 原子的 β-Sn 类）进行适当的微小改变来产生，β-Sn 中每个原子具有四个异类最近邻原子和两个同类最近邻原子。

·p.486·

当 $b/c=\sqrt{3}$，$\Delta=1/2$，有序 GaAsIII 转变成图8-4所示的有序六角结构。有趣的是当 Δ 连续地增至0.5，而 b/c 连续地降至 $\sqrt{3}$ 时，GaAsIII 将连续地转变为 GaAsIV，也就是已经在图8-4中所示的六角结构（这一过程结束时，我们不能排除小量的不连续变化）。最后在大约80GPa 压强下我们得到了 GaAsIV 结构，这种结构被保持到实验中所用的最高压强108GPa（Weir 等，1989）。对 GaAsIII 或 GaAsIV 还没有进行过第一性原理的键合计算。

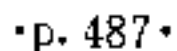
我们早就注意到在对 GaAsIII 的讨论中，GaAsIII 可能充当在六重配位 β-Sn 结构（其中 $\Delta=1/4$）和八重配位简单六角结构（其中 $\Delta=1/2$）之间的中间角色。Needs 和 Martin（1984）在他们对 Si 从 β-Sn 向简单六角的相变所进行的理论计算中发现，沿着 $\Delta=1/4$至 $\Delta=1/2$的相变路径，零温度下吉布斯自由能几乎是常数。从这一点出发他们得出的结论是：有可能在 β-Sn 和简单六角结构间存在有连续的稳定结构。但是在硅中，$\Delta=1/4$和 $\Delta=1/2$处吉布斯自由能有极小值，而在两者之间自由能有较高的值。

我们注意到在 GaAs 中，$b/c>\sqrt{3}$ 的正方 GaAsIII 在压强增加时转变为六角结构（$b/c=\sqrt{3}$，因此 b/c 降低了）；在 GaSb 中，六角 GaSb III 结构在压强增加时转变为正交 GaSbIV 结构（其中 $b/c=1.64$，所以在压强增加时，b/c 降低得更多）（Weir 等，1987），至少到110GPa 还能保持 GaSb IV 结构。

8.4.4 等电子对 InSb 和 Sn 的状态方程

在28±3GPa 压强下，InSb 转变为 CsCl 结构（Vanderborgh 等，1989）。这是第一次在III-V 族化合物中发现这种结构。从数据又不能区分有序的和无序的 CsCl（即 b.c.c.），但是预计有序结构的 Ewald 能量会最低。这一立方结构能保持至所研究的最高压强，66GPa。Shindo 等（1981）在许多晶体结构中利用三阶结构展开方法和 ToppHopfrield 势，对 InSb 晶体的作为体积函数的能量进行了计算，并预言了相变顺序：在 $T=0$时，ZB→β-Sn→CsCl。低温下实际发现 InSbIV 比 β-Sn 更稳定并存在许多他们没有考虑到的中间相（例如简单六角）；但是，他们正确地预言了 CsCl 相，尽管预言的相变压强不准确。

我们注意到 InSb 的高温相是八重配位的 CsCl 结构，而锡的高温相是八重配位的 b.c.c. 结构，当对 InSb 和 Sn 这两类等电子材料作原子体积压强图时，在图8-6中两条曲线在整个压强区域高度重合，而且 InSb 和 Sn 都是金属（Vohra 和 Ruoff，1990a）。GaAs 和 Ge 也具有相似的行为（Vohra 和 Ruoff，1990a）。



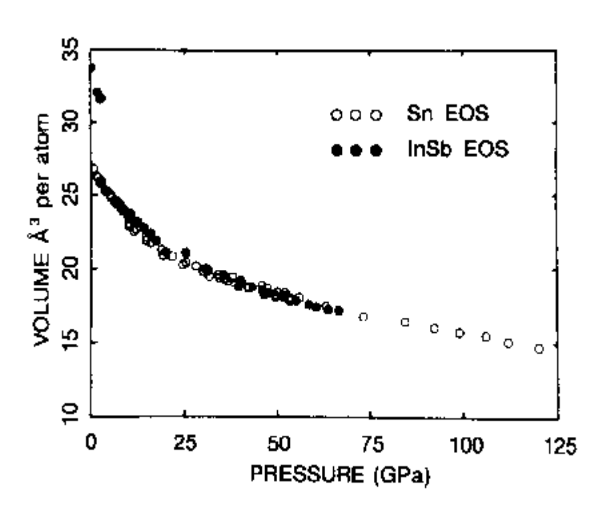


图8-6 等电子材料 InSb 和 Sn 的平均原子体积与压强的关系图（摘自 Vohra 和 Ruoff，1990a）

8.5 钡的硫族元素化合物（BaZ）、卤化铯（CsX）和氙（Xe）

我们将考虑属于闭合壳层族的材料，包括充分离子化的 BaZ 和 CsX 以及相对惰性的 Xe 原子。

8.5.1 钡的硫族元素化合物

常压下钡的硫族元素化合物都具有氯化钠结构。在表8-2中所示的适中的压强下，它们都发生相变（Ruoff，1988b）。BaTe、BaSe 和 BaS 都随着压强升高从六重配位的 NaCl 结构转变为八重配位的 CsCl 结构。BaO 的情况更为复杂些。开始它转变为不同的六重配位结构，接着又转变为八重配位的 PH_4I 结构，即 CsCl 结构的一种准八重配位结构的变形。它是一个四面体结构，每个元胞具有4个离子，氧在000和$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$处，钡在$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}+\Delta$和$0\frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}-\Delta$处。如果$\Delta=0$，$c/a=1/\sqrt{2}$，它就是CsCl结构。BaO中，在60.5GPa压强下，$\delta=0.06$，$c/a=0.731$，并且两个值均随着压强的增加而减小，这表明着当压强达到大约三倍数值时，BaO会出现CsCl结构。

表8-2 BaX化合物的相变温度（摘自Ruoff，1988b）

化合物	相变	压强（GPa）
BaO	NaCl to NiAs	10.0
BaO	NiAs to PH_4I	15.0
BaS	NaCl to CsCl	6.5
BaSe	NaCl to CsCl	6.0
BaTe	NaCl to CsCl	4.8

8.5.2 卤化铯

我们的讨论中将排除CsF。余下所有的卤化铯在常压和室温下都具有八重配位CsCl结构。结果很惊奇地发现所有这些化合物都在体积比$V/V_0\cong 0.54$和压强$P\cong 3.5B_0$处发生相变，其中B_0是零压强下AuCuI结构化合物的体弹性模量，当然这可以视作CsCl结构的四面体畸变(Ruoff，1988b)。同样地也已经发现CsI在更高的压强下转变为具有十重配位的正交结构(八个异类、两个同类最近邻原子)(Ruoff，1988b)。此外最近在高于130GPa的压强下发现了CsI中的另外一个相变（Mao等，1989）；只包括三个衍射峰的数据启发我们这一结构与h.c.p.结构密切相关。因为这发生在CsI很可能是金属的压强区间内(Reichlin等，1986)，这类结构是合理的。但是需要进一步验证。

8.5.3 氙

常压下氙具有f.c.c.结构，尽管对势模型已经预言过f.c.c.结构不应该是稳定相。人们发现氙发生了朝某一未知的中间结构的相变，这一结构在约70GPa压强下转变为h.c.p.结构（Jephcoat等，1987）。我们知道h.c.p.相能保持到170GPa（Reichlin等，1989）。我们发现很有意思地是对于CsI和Xe，原子体积-压强关系是相同的（Mao等，1989)，对BaTe也是一样（Grzybowski和Ruoff，1984)，这些材料一起构成等电子系列。

·p.488·

8.5.4 钡的硫族元素化合物的金属化介电模型及其应用

Goldhammer（1913）以及多年以后Herzfeld（1927）各自独立地提出，当摩尔体积等于摩尔折射率，或者当体积比为

$$V_M/V_0=(n_0^2-1)/(n_0^2+2) \tag{8-5}$$

时，其中n_0是零压强折射率，将出现绝缘体的金属化。这一表达式是根据Clausius-Mossoti方程和Maxwell方程得出的，假设实现金属化时，折射率接近无穷大。

钡的硫族元素化合物BaS、BaSe和BaTe在常压下都有相当小的带隙(在3eV附近)，并且压缩率很大。我们在Cornell的研究组对此作了广泛研究，并证明当压缩至高压时发生带隙重叠。在计算金属化的正确体积比时，介电模型出奇地成功，就如表8-3中所示。

表8-3　发生金属化时的 V_M/V_0 数值

对应的实验压强（以 Gpa 为单位）**表示在括号内**（摘自 Ruoff，1988b）

材料	光学测量	电阻率测量	介电模型
BaS	0.52[a]（80）		0.55
BaSe	0.55[b]（52）	0.56	0.58
BaTe	0.62[a]（25）	0.63	0.62

a　使用了由随压强变化的光学吸收边数据向零能量外推的结果。

b　使用了由随压强变化的光学吸收边数据向零能量外推和光学反射率。

8.5.5　等电子系列 BaTe，CsI，Xe 的高压金属化

硫化物、卤化物和惰性气体固体这三种材料具有最低的带隙和最高的压缩率。因此，在可获得的压强下，这些材料应该显示最大的体积改变，并且首先由能带重叠（或通过相变）而发生金属化。根据现有的证据，等电子系列发生能带重叠，如表8-4所示。

表8-4　BaTe，CsI 和 Xe 的能带重叠金属化

材料	P_M（GPa）	V_M（$cm^3 \cdot mol^{-1}$）		参考文献
		实验值	介电模型	
BaTe	25	32.3	32.1	a
CsI	110	20	24	b
Xe	150	10.2	10.2	c

a　Ruoff，1988 b.

b　Reichlin 等，1986；for converting pressure to volume，Mao 等，1989.

c　Reichlin 等，1989；for converting pressure to volume，Jephcoat 等，1987.

在大约1Mbar（100GPa）以上的压强材料研究中，金刚石砧室的畸变及其折射率的改变（特别是在高切应力区域），是光学测量考虑的一个因素。在 CsI 中，光学吸收实验（Knittle 和 Jeanloz，1984）给出能带边缘的信息，在100GPa 附近外推至零，进一步地对折射率的结果提供证据（Reichlin 等，1986）。氙在红光波段出现强吸收（氙显示出蓝色），作为只有当能带发生重叠后才有可能的带间转变的结果，这给氙的金属化提供了强有力的支持（Reichilin 等，1989）。

·p. 489·

可以看出，8.5.4节中描述的介电模型与这些等电子系列的实验结果再一次吻合得很好。

8.6　HgTe 和 HgSe 从半金属到半导体到金属的转变

我们根据早期的总结进行这些讨论（Huang 和 Ruoff，1985）。

HgTe 和 HgSe 在常压下都具有闪锌矿结构。虽然常压下存在 HgS 的亚稳闪锌矿相，HgS 的常压稳定相是硫化汞矿结构（Wells，1962）。因为高能辐射被吸收，处于硫化汞矿结构的 HgS 显示出红色，它是一个半导体。当施加于 HgTe 和 HgSe 上的压强足够高，从电阻测量的结果可以看出它们从半金属或窄带半导体转变为半导体硫化汞。当压强进一

步增加时，硫化汞的带隙随着压强的增加而连续地降低，直至突然转变为NaCl结构，那时这种材料是良导体。硫化汞矿结构的HgS随压强有相似的行为，在大约13GPa下也转变为NaCl结构。

8.7 分子固体

8.7.1 熔化

利用分子固体H_2，能很好地检验压强对熔点的影响。我们很有兴趣利用早期的数据来计算300K温度下氢的熔化压强。Simon和Glatzel（1929）方程中的参数由下式给出：

$$(P-P_0)/a=(T/T_0)^c-1 \quad (8\text{-}6)$$

对于H_2，我们发现$P=5.6$GPa，而基于氢的0.36GPa的数据（Babb，1963），实验值为5.7GPa（Mao和Bell，1979）。如Babb那样，我们忽略了P_0。

^{4}He的熔化以及室温之上Simon方程对它的应用将在别处探讨（Besson等，1984）。

8.7.2 碘的结构研究

碘是第一个被我们通常描述为发生金属化的分子固体(Balchan和Drickamer，1961)。应该注意到那篇文献中的压强量度后来经过调整，所以我们认为碘的金属化是在16GPa附近。这一工作激发了大量的I_2结构研究。实验证明在21GPa压强下分子正交相转变为体心正交单原子相，并且发生4%的体积改变（Takemura等，1982）。随后的研究表明在45GPa压强下形成了体积基本没有改变的体心四方相（Fujii等，1986）。这一结构也可以视作是面心四方相。进一步加压将使这一相在55GPa压强下转变为f.c.c.结构（Fujii等，1987）。

人们对21GPa下体积改变了4%的那种相变比较关注，因为在这一压强下无论是光学性质（Syassen等，1981）还是电阻率（Sakai等，1982），都没有突变。同时我们不能排除压强梯度将平滑那些不连续性的可能性。

·p.490·

8.7.3 氧的结构研究

最近已有对O_2相图的总结（Desgreniers等，1990），O_2的相图示于图8-7中。低温单斜α相是反铁磁相。随着常压下温度升至23.8K，这个相转变为具有六角基面的菱面体β相。温度进一步升高到43.8K会形成每个元胞八个分子的立方相，它具有很有趣的性质，显示出两种类型的取向有序。

在室温和6GPa高压下α-O_2转变为β-O_2，接着是在9.6GPa下转变为属于空间群Fmmm的正交相δ-O_2。300K、10GPa附近，发现另外一个相ε-O_2，而且这个相能保持到62GPa。证据表明这是一个层状结构，就象后面讨论的δ-O_2中哑铃状的氧垂直排列于基底。有必要对氧的高压形态进行磁性研究，并且确定ε-O_2的结构。

8.7.4 氢的结构研究

人们已经对氢的结构进行过总结（Silvera，1980；Van Kranendonk，1985）。由单晶X

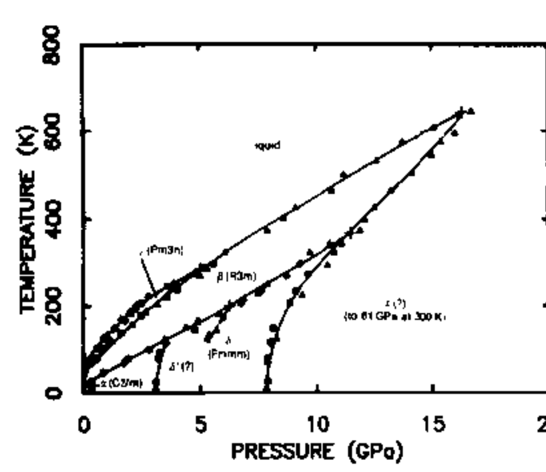


图8-7 氧的 T-P 图。正文中描述了所有的相。δ'和ε相的结构仍有疑问（摘自 Desgreniers 等，1990）

射线衍射实验证明，加压到26.5GPa 氢能保持六角密堆结构（Mao 等，1988）。

H_2的 Raman 谱研究表明当压强增至50GPa 时电子振动频率随压强而增加，而当压强增至147GPa 时电子振动频率随压强增加而减小，并降低到一个较小的值，这个值比常压值更低(Mao 等,1985)。这种振动的软化可以解释为分子键的弱化。最近在77K 温度下进行的研究表明145GPa 压强下振动频率呈不连续下降（Hemley 和 Mao，1988）。这被解释为压强导致的取向有序。在一个单独的 Raman 光谱研究中，压强增加到167GPa、温度从4.3K 变化到150K，实验中也观察到这个相变，得出的结论是高压相不同于低压取向有序相（Lorenza 等，1989)。尽管这是分子相，它的结构还是不为人所知，而且其结构测定还是一个相当难的问题。氘也在77K 温度下至190GPa 时，也显示出这种转变（Hemley 和 Mao，1989)。

8.7.5 碘的金属化

·p. 491·

电阻率研究（Balchan 和 Drickamer，1961）表明碘在16GPa 下是导体，广泛的光反射率研究（Syassen 等，1981）也表明碘是导体。第一个数据表明在21.7GPa 处红外反射率出现快速增长，刚刚高于 § 8.7.2中提到的转变为单原子相的压强21GPa。介电模型预言碘的能带重叠发生在40cm^3/mol 处，这对应的压强只有4.2GPa。在这一压强下电阻率开始降低，而这一行为却是半导体的带隙开始下降的标志。21GPa 的压强对应的体积只有30cm^3/mol，因此8.5节中讨论的金属化介电模型似乎是失败的。穆斯堡尔谱研究表明 I_2分子能原封不动地保持到30GPa，这不同于 X 射线的结果。我们需要进一步的 X 射线工作。最近已有关于碘金属化的复杂本质的理论研究（Siringo 等，1988a；Siringo 等，1988b)。

8.7.6 O_2，N_2和 H_2的可能的金属化

图8-8显示出氧的光学吸收边，在110GPa 处外推至零，而图8-9中所示为118GPa 压强下反射率与能量的关系（Desgreniers 等，1990)。很清楚，在红外波段反射率显著增长，这表明存在自由电子。在78GPa 压强处，反射率曲线是平的，并且数值基本上为零。在95GPa 处红外反射率的增加（0.6eV 附近）非常明显。从图8-8可以很清楚地看到带隙最小的(b) 取向在30GPa 处对可见光不透明，即，在光学显微镜下观察是黑的。对金属化具有光学证据的压强比这一压强高三倍多。如果氧的电阻率测量在大于等于1Mbar 的压强下进行将有益的多。如果知道高压相的晶体结构也很有好处，这将促使理论工作者用第一性原理进行计算。在高温和高压的冲击实验中，我们相信氧发生部分分解，这从电导率的测量中可以看出（Hamilton 等，1988)。

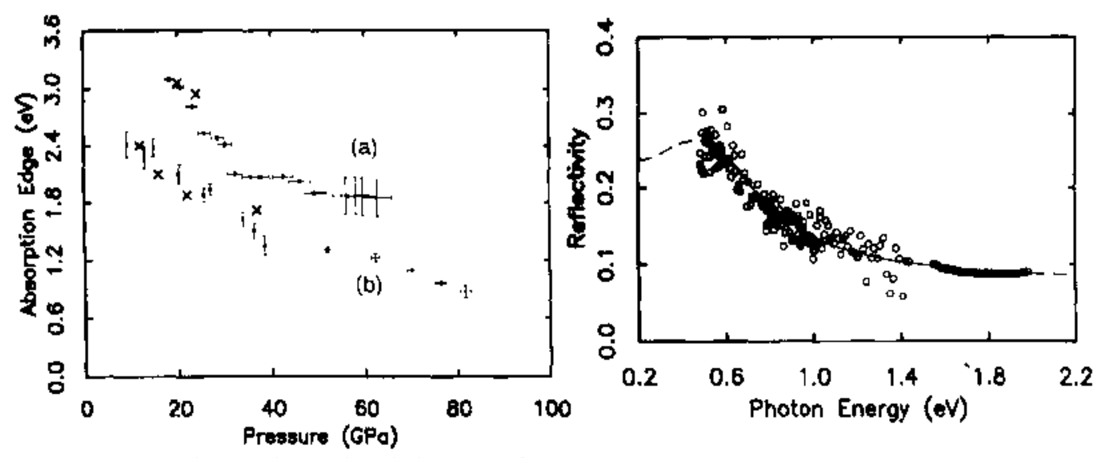


图8-8 对于两个不同结晶取向，氧的吸收边与压强的关系。氧分子的轴分别（a）垂直、（b）平行于金刚石

图8-9 改进 Drude 表示与氧在118GPa 反射率的比较图

·p. 492·

在对氮进行的一些研究中（Bell 等，1986）已经发现金刚石砧室中的样品在白光照射的光学显微镜下进行透射观察时，在180GPa 处出现黑暗区域。这可能是由于带隙在1.7eV 附近，就像氧在30GPa 压强下表现的那样。如果像氧带隙那样单调连续闭合，出现金属化的压强要比样品出现黑暗区域所需的压强大三倍。样品发暗也可能是由于晶体中存在细小晶粒，它们是高度双折射的，因此发生大量内部反射。因而在更高的压强下，带隙比1.7eV 更大。结论是在室温静态研究中，氮是根本不可能金属化的。

我们注意到理论工作者已经计算出在100GPa 发生从分子氮到简立方单原子氮的转变（McMahan 和 LeSar，1985）。尽管在静态实验中对这种行为没有实验证据，已用分子分解来解释冲击实验中氮的表现（Nellis，1984）。我们应该注意到这些实验中在适当的压强下，30GPa，将出现非常高的温度3000K。

早在半个世纪前就已经有人提到过产生金属氢的可能性（Wigner 和 Huntington，1935）。一段时间以来人们已认识到它有可能是高温超导体（Ashcroft，1968）。随着金刚石砧室技术以及在其中进行研究的技术的快速发展，人们对金属氢的研究兴趣日益浓厚。对于氢的绝缘-金属的转变压强，已经有众多的预言。已经有人计算得出在200GPa 和300GPa 压强之间存在分子相的能带重叠，并且在高于380GPa 压强下将形成简单六角结构，这一结构具有金属性质并在 T_c 大约为230K 的温度下成为超导体（Barbee 等，1989）。最近观察到在250GPa 压强附近金刚石砧室的氢样品部分在白光透射中显现出黑色（Mao 和 Hemley，1989）。如果这包括了直接的能带转变，我们可以估计这一带隙已降低至1.7eV。吸收和反射的结果还不明确。金刚石本身光学性质的改变以及金刚石窗口的不透光使实验复杂化。尽管如此，高压物理中还是有许多令人激动的实验。如果能在氢样品中产生出钨样品中的压强（Ruoff，1990），长期以来悬而未决的金属氢问题可望得到解决。

8.8 致　　谢

感谢能源部和国家科学基金对本人工作的资助。感谢 Cornell 高能同步光源的工作人员对本人工作的支持。

8.9 参 考 文 献

Ashcroft, N. W. (1968), *Phys. Rev. Lett.* *21*, 1748.

Babb, S. E. (1963), *Rev. Mod. Phys.* *35*, 400.

Balchan, A. S., Drickamer, H. G. (1961), *J. Chem. Phys.* *34*, 1948.

Barbee, R. W. III, Garcia, A., Cohen, M. S. (1989), *Nature340*, 369.

Barker, L. M., Hollenback, R. E. (1974), *J. Appl. Phys.* *45*, 4872.

Bassett, W. A., Takahashi, T., Stook, P. W. (1967), *Rev. Sci. Instrum.* *38*, 37.

Baublitz, M. A. Jr., Arnold, V., Ruoff, A. L. (1981), *Rev. Sci. Instrum.* *52*, 1616.

Bell, P. M., Mao, H. K., Hemley, R. J. (1986), *Physica139* and *140B*, 16.

Bergmann, O. R. (1981), in: *High Pressure As a Reagent and an Environment Symposium Proceedings.* Washington, D. C.: American Chem. Soc., p. 60.

Besson, J. M., Le Toullec, R., Loubeyre, P., Pinceaux, J. P., Hansen, J. P. (1984), in: *High Pressure Science and Technology*: Homan, C., Mac Crone, R. K., Whalley, E. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, Vol. II, p. 13.

Biswas, R., Martin, R. M., Needs, R. J., Nielsen, O. H. (1984), *Phys. Rev.* *B30*, 3210.

Bradley, C. C. (1969), *High Pressure Methods in Solid State Research.* New York: Plenum Press.

Bridgman, P. W. (1958). *The Physics of High Pressure.* London: G. Bell and Sons. Ltd.

Brister, K. E., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1988), *Rev. Sci. Instrum.* *59*, 318.

Brown, J. M., McQueen, R. G. (1986), *J. Geophys. Res.* *91*, 7485.

Bundy, F. P. (1963), *J. Chem. Phys.* *38*, 631.

Bundy, F. P. (1989a), *High Pressure Science and Technology: Proc. XI AIRAPT Int. Conf.*: Novikov, N. V. (Ed.). Kiev: Naukova Dumka, Vol. 1, p. 326.

Bundy, F. P. (1989b), *Physica A156*, 169.

Chang, K. J., Cohen, M. L. (1985), *Phys. Rev. B31*, 7819.

Chang, K. J., Cohen, M. L. (1986), *Phys. Rev. B34*, 8581.

Christensen, N. E. (1986), *Phys. Rev. B33*, 5096.

d'Armour, H., Holzapfel, W. B., Nicol, M. (1981), *J. Phys. Chem.* *85*, 130.

Desgreniers, S., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1989), *Phys. Rev. B39*, 10 359.

Desgreniers, S., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1990), *J. Phys. Chem.* *94*, 1117.

Donahue, J. (1982), *The Structure of the Elements.* Malabar, Florida: Robert E. Krieger Pub. Co., p. 172.

Drickamer, H. G. (1970), *Rev. Sci. Instrum.* *41*, 1667.

Drickamer, H. G., Balchan, A. S. (1962), *Modern Very High Pressure Thchniques*: Wentorf, R. H. Jr. (Ed.). Washington, D. C.: Butterworths, p. 25.

Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1987), *Phys. Rev. Lett.* *58*, 775.

Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1990), *Phys. Rev. B41*, 5372.

Duclos, S. J., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L., Jayaraman, A., Espinosa, P. (1988), *Phys. Rev. B38*, 7775.

Erskine, D., Yu, P. Y., Chang, K. J., Cohen, M. L. (1986), *Phys. Rev. Lett.* *57*, 2741.

Eggert, J. H., Goettel, K. A., Silvera, I. F. (1989), *Phys. Rev. B40*, 5724.

Finger, L. W., Hemley, R. J., Cox, D. E., Smith, G. C. (1989), *Trans Amer. Geophys. Union* *70*, 472.

Fujii, Y., Hase, K., Hamaya, N., Okishi, Y., Onodera, A., Shimonura, O., Takemura, K. (1987), *Phys. Rev. Lett.* *58*, 796.

Fujii, Y., Hase, K., Okishi, Y., Fujihusa, H., Hamaya, N. (1989), *Phys. Rev. Lett.* *63*, 536.

Fujii, Y., Hase, K., Okishi, Y., Hamaya, N., Onodera, A. (1986), *Solid State Commun.* *59*, 85.

Goldhammer, D. A. (1913), *Dispersion und Absorption*

des Lichtes. Leipzig: Teubner Verlag, p. 27.

Grzybowski, T. A., Ruoff, A. L. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 489.

Hamilton, D. C., Nellis, W. J., Mitchell, A. C., Ree, F. H., van Thiel, M. (1988), *J. Chem. Phys. 88*, 5042.

Haygarth, J. C., Luedemann, H. D., Getting, I. C., Kennedy, G. C. (1971), in: *Accurate Characterization of the High Pressure Environment*: Lloyd, E. C. (Ed.). Washington, D. C.: NBS Spec. Pub. 326, p. 35.

Hazen, R. M., Mao, H. K., Finger, L. W., Hemley, R. J. (1987), *Phys. Rev. B36*, 3944.

Hemley, R. J., Mao, H. K. (1988), *Phys. Rev. Lett. 61*, 857.

Hemley, R. J., Mao, H. K. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1393.

Hemley, R. J., Porter, R. F. (1988), *Scripta Metallurgica 221*, 119.

Herzfeld, K. (1927), *Phys. Rev. 29*, 701.

Holmes, N. C., Moriarty, J. A., Gathers, G. R., Nellis, W. J. (1989), *J. Appl. Phys. 66*, 2962.

Hu, J. Z., Spain, I. L. (1984), *Solid State Commun. 51*, 263.

Huang, T. -L., Ruoff, A. L. (1985), *Phys. Rev. B31*, 5976.

Jamiesen, J. C., Fritz, J., Manghnani, M. H. (1980), *Adv. Earth Planet. Sci. 12*, 27.

Jayaraman, A. (1986), *Rev. Sci. Instrum. 57*, 1013.

Jephcoat, A. P., Mao, H. K., Finger, L. W. Cox, D. E., Hemley, R. J., Zha, C. S. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 2670.

Johnson, Q., Mitchell, A. C. (1980), in: *High Pressure Science and Technology*: Vodar, B., Marteau, P. (Eds.). Oxford: Oxford University Press, p. 977.

Kasper, J. S., Richards, S. M. (1964), *Acta Crystallogr. 17*, 752.

Knittle, E., Jeanloz, R. (1984), *Science223*, 53.

Lorenza, H. E., Silvera, I. F., goettel, K. A. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2080.

Mao, H. K., Bell, P. M. (1979), *Science 203*, 1004.

Mao, H. K., Bell, P. M. Hemley, R. J. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 99.

Mao, H. K., Bell, P. M., Shaner, J. W., Steinberg, D. J. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 3276.

Mao, H. K., Hemley, R. J. (1989), *Science244*, 1462.

Mao, H. K., Hemley, R. J. (1990), *High Pressure Research 5*, 773.

Mao, H. K., Jephcoat, A. P., Hemley, R. J., Finger, L. W, Zha, C. S., Hazen, R. M., Cox, D. E. (1988). *Science239*, 1131.

Mao, H. K., Wu, Y., Hemley, R. J., Chen, L. C., Shu, J. F., Finger, L. W. (1989), *Science246*, 649.

McMahan, A. K., Lesar, R. (1985), *Phys. Rev. Lett. 54*, 1929.

McQueen, R. G., Marsh, S. P., Taylor, J. W., Fritz, J. N., Carter, W. J. (1970), in: *High Velocity Impact Phenomenon*: Kinslow, R. (Ed.). New York: Academic Press, p. 293.

Meade, C., Jeanloz, R. (1990), *J. Appl. Phys.*, to be published.

Molinar, G. F., Bianchi, L., Cerutti, G. (1986), *Physica 139* and *140B*, p. 743.

Needs, R. J., Martin, R. M. (1984), *Phys. Rev. B30*, 5390.

Nellis, W. J. (1988), *Scripta Metallurgica 22*, 121.

Nellis, W. J., Holmes, N. C., Mitchell, A. C., Radousky, H. B., Hamilton, D. C. (1986), in: *Shock Waves and Shock Tubes*: Bershader, D., Hanson, R. (Eds.). Stanford: Stanford U. Press, p. 15.

Nellis, W. J., Holmes, N. C., Mitchell, A. C., van Thiel, M. (1984), *Phys. Rev. Lett. 53*, 1661.

Newhall, D. H., Abbot, L. H., Dunn, R. A. (1963), in: *High Pressure Measurement*: Giardini, A. A., Lloyd, E. C. (Eds.). Washington, D. C.: Butterworths, p. 339.

Nielsen, O. H. (1986),) *Phys. Rev. B34*, 5808.

Olijnyk, H., Sikka, S. K., Holzapfel, W. B. (1984), *Phys. Lett. 103A*, 137.

Pasternak, M., Farrell, J. N., Taylor, R. D. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 575

Perez-Albuerne, E. A., Forsgren, K. F., Drickamer, H. G. (1964), *Rev. Sci. Instrum. 35*, 29.

Piermarini, G. J., Block, S., Barnett, J. D., Forman, R. A. (1975), *J. Appl. Phys. 46*, 2774.

Reichlin, R., Brister, K. E., McMahan, A. K., Ross. M., Martin, S., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1989). *Phys. Rev. Lett. 62*, 669.

Reichlin, R., Ross, M., Martin, S., Goettel, K. A. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 2858.

Ruoff, A. L. (1988a), *Accounts of Chemical Research 21*, 223.

Ruoff, A. L. (1988b), *High Pressure Research1*, 3.

Ruoff. A. L., Lincoln, R. C., Chen, Y. C. (1973), *J. Phys. D; Appl. Phys.* 6, 1295.

Ruoff, A. L., Vohra, Y. K. (1989), *Appl. Phys. Lett.* 55, 232.

Ruoff, A. L, Xia, H., Luo, H., Vohra, Y. K. (1990), submitted for publication.

Sakai, N., Takemura, K., Tsugi, K. (1982), *J. Phys. Soc. Japan 51*, 1811.

Schiferl, D., Cromer, D. T., Schwalbe, L., Mills, R. L. (1983), *Acta Crystallography Sect. B39*, 153.

Shaner, J. W., Brown, J. M., Swensen, C. A., McQueen, R. G. (1984), *J. Physique45*, C (8), 235.

Sharma, S. M., Sikka, S. K. (1985), *J. Phys. Chem. Solids46*, 477.

Shindo, K., Kobayashi, T., Nara, H. (1981), *J. Phys. Soc. Japan 50*, 2274.

Silvera, I. F. (1980), *Rev. Mod. Phys. 52*, 393.

Simon, F. E., Glatzel. G. (1929), *Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 168*, 309.

Siringo, F., Pucci, R., March, N. H. (1988a), *Phys. Rev. B37*, 2491.

Siringo, F., Pucci, R., March, N. H. (1988b), *Phys. Rev. B37*, 9567.

Stacey, F. D. (1969), *Physics of the Earth*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Syassen, K., Takemura, K., Tups, H., Otto, A. (1981), in: *Physics of Solids under High Pressure*; Schilling. J. S., Shelton, R. N. (Eds.), Amsterdam; NorthHolland, p. 125.

Syassen, K., Sonnenschein, R. (1982), *Rev. Sci. Instrum. 53*, 644.

Takemura, K., Minomura, S., Shimomura, O., Fujii, Y., Axe, J. D. (1982), *Phys. Rev. B26*, 988.

Vanderborgh, C. A., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1989), *Phys. Rev. B40*, 12 450.

Vanderborgh, C. A., Vohra, Y. K., Xia, H., Ruoff, A. L. (1990), *Phys. Rev. B41*, 7338.

Van Kranendonk, J. (1985), *Solid Hydrogen*. New York: Plenum Press.

Vohra, Y. K. (1988), *Scripta Metallurgica22*, 119.

Vohra, Y. K., Brister, K. E., Desgreniers, S., Ruoff, A. L., Chang, K. J., Cohen, M. L. (1986), *Phys. Rev. Lett. 56*, 1944.

Vohra, Y. K., Duclos, S. J., Ruoff, A. L. (1987), *Phys. Rev. B36*, 9790.

Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1990a), *High Pressure Research 4*, 296.

Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1990b), *Phys. Rev. B*, accepted for publication.

Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1990c), accepted *Appl. Phys. Lett.*

Vohra, Y. K., Sikka, S. K., Vaidya, S. N., Chidambaram, R. (1977), *J. Phys. Chem. Solids38*, 1293.

Vohra, Y. K., Weir, S. T., Ruoff, A. L. (1985), *Phys. Rev. B31*, 7344.

Weathers, M. S., Bassett, W. A. (1987), *Phys. Chem. Minerals 15*, 105.

Weir, S. T., Ruoff, A. L. (1988), *Scripta Metallurgica22*, 151.

Weir, S. T., Vohra, Y. K., Vanderborgh, C. A., Ruoff, A. L. (1989), *Phys. Rev. B39*, 1280.

Weir, S. T., Vohra, Y. K., Ruoff, A. L. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4543.

Wells, A. F. (1962), *Structural Inorganic Chemistry*. New York: Oxford University Press.

Wigner, E., Huntington, H. B. (1935), *J. Chem. Phys. 3*, 764.

Xia, H., Duclos, S. J. Ruoff, A. L., Vohra, Y. K. (1990a), *Phys. Rev. Lett. 64*, 208.

Xia, H., Parthaserathy, G., Luo, H., Ruoff, A. L., Vohra, Y. K. (1990b). *Phys. Rev. B*, accepted for publication.

Yin, M. T., Cohen, M. L. (1983), *Phys. Rev. Lett. 50*, 206.

Yu, S. C., Spain, I. L. (1978), *Solid State Commun. 25*, 49.

Yu, S. C., Spain, I. L., Skelton, E. F. (1978), *J. Appl. Phys. 49*, 4741.

Zeitlin, A. (1965), *Scientific American 212* (5), 38.

Zener, C. (1947), *Phys. Rev. 71*, 846.

Zeto, R. J., Van Fleet, H. B., Hrvckowian, E., Bosco, C. D. (1971), in: *Accurate Characterization of the High Pressure Environment*: Lloyd, E. C. (Ed.). Washington, D. C.: NBS Spec. Pub. 326, p. 25.

Zhang, S. B., Cohen, M. L. (1987), *Phys. Rev. B35*, 7604.

Zhang, S. B., Cohen, M. L. (1989), *Phys. Rev. B39*, 1450.

一般阅读资料

Donohue, J. (1982), *The Structure of the Elements*. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company.

Field, J. E. (1979), *The Properties of Diamond.* New York: Academic Press.

Lui, L. -G., Bassett. W. A. (1986), *High Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior-Elements, Oxides Silicates.* New York: Oxford U. Press.

Ruoff, A. L. (1988), in: *Scripta Metallurgica 22-Ultra-pressure Research*, p. 119.

Schilling, J. S., Shelton, R. N. (1981), *Physics of Solids Under High Pressure.* Amsterdam: North-Holland.

Spain, I. L., Paauwe, J. (1977), *High Pressure Technology*, Vol. I and II. New York: Marcel Dekker, Inc.

9 原子有序化

Gerhard Inden and Wolfgang Pitsch

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH,
Düsseldorf, Federal Republic of Germany

（殷江译　刘俊明校）

目　录

符号与缩语表

$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{a}_1$，…	结构基矢
a_α	CVM 指数
$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}_1$，…	结构基矢
$\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{c}_1$，…	结构基矢
d	超平面与原点的距离
$\tilde{E}$	仅依赖于组态变量的内能部分
F	Helmholtz 自由能
i	确定原子种类的数
k	确定一个近邻距离的数
K	组元数
k_B	玻尔兹曼常量
m_α	每点上 α 集团的数目
N	格点数
n，m	确定一个格点的数值
$\boldsymbol{n}$	法线矢量
N_i	i 原子的数目
N（σ_r）	具有占位操作 σ_r 的 r 集团的数目

N_r	等价的 r 点集团的数目
$p_n^{(i)}$	位置 n 处 i 原子的占位操作
P_{nm}^{ij}	配对原子 i，j 分别在点 n，m 处的对占位操作
r	一个集团内的点数
S	熵
T	温度
U，$\tilde{U}$	内能，巨正则内能
V	体积
V_{ij}^{nm}	在点 n，m 时原子 i，j 的配对能量
W	对子已知的相关函数值形成的集团的可能排列数目
$W^{(k)}$	第 k 壳层的交换能参数
$w_n^{i\to j}$	跃迁概率
$\boldsymbol{x}$	超平面位置矢量
$\boldsymbol{x}_v$	顶点矢量
x_i	i 型原子的摩尔分数
α	确定某个集团的数
α_{n-m}^{ij}	Cowley-Warren 短程序参数
μ_i	i 原子的化学势
ν	组态空间的维度
ν_{tot}，ν_p	组态概率的总数，与部分求和有关的组态概率的数值
ξ_1，ξ_2，ξ_3	长程序参数
ρ（$\boldsymbol{\sigma}_r$）	N（σ_r）/N_r
ρ_{nm}^{ij}	在点 n，m 处发现原子 i，j 的概率
$\boldsymbol{\sigma}$	作为组元的点操作矢量
σ_n	点操作或自旋变量
τ_k	点操作的数值
φ	任意函数
Φ_i，$\boldsymbol{\Phi}$	定义组态变量双重空间的能量变量及它们的矢量超平面
Ω	正则势能
APB	反向畴界
ASW	扩大了的球面波
CBLW	集团 Bethe 点阵方法
CPA	共格势能近似
CVM	集团变分法
CWM	Connolly Williams 方法
GPM	广义扰动方法
HTA	高温近似
ICVM	逆集团变分法

IMC	逆 Monte Carlo 方法
LAPW	扩大了的线性平面波
LIMC	线性逆 Monte Carlo 方法
lro	长程有序
n-m	点 n，m 间的邻近距离（等于 k）
MC	Monte Carlo 模拟
sro	短程有序
TB	紧束缚

·p. 501·

9.1 引　言

有序结构常出现于固溶体中并使这类材料呈现有趣的性质。这可以解释为什么在过去的几十年中理论和实验工作者都对有序化反应持续表现出兴趣。在理论方面已有一些极好的综述性文章和书籍，例如：de Fantaine (1979)，Khachaturyan (1978)，而关于该领域的实验和材料方面的研究可在以下文章中找到：Kear 等 (1970)，Warlimont (1974)，Koch 等 (1985)，Stoloff 等 (1987)，Liu 等 (1989) 及 Whang 等 (1990)。

有序相是金属间化合物相中的一类，正因为如此它们引起了人们对发展有特殊用途的材料，例如高温材料的新兴趣，因此对描述这类材料性质变化规律定量理论的需要在日益增加。进而言之，在实际应用的材料中二元系统是很少的，因而人们特别需要处理多元系统的方法。在对材料进行优化时必须解决的最基本问题是：有序结构的类型，原子分布随温度和成分的变化以及相平衡。在本文中将综述那些已被证明对处理这些问题最有效的方法以及已取得的最新有关结果。尽管由于图示方法的局限和现阶段理论方法即“从头算起”能量参数的确定方面的限制，某些讨论不得不限于二元系统，但我们仍把重点放在多元系统。

由于表现出有序化的材料数量巨大，我们不能一一进行处理。尽管本文所讨论的方法也已被广泛用于间隙合金、碳化物、氮化物、氧化物和半导体系统，但本文的讨论将限于代位合金。

本文按以下方式进行组织：在9.2节中我们将给出描述和表征多元代位合金原子组态的一般形式。作为用于定义原子组态的独立变量，相关函数的概念将在9.3节中引出和使用以得出实体畴的概念。这些畴限制了用于描述在拓扑学上存在的原子组态的相关函数取值范围。这些实体畴将在9.4节中得到运用以确定系统的基态。在9.5节中我们将按照目前可资利用以解决此类问题的两种最为有效的统计模型，即集团变量方法和 Monte Carlo 模拟方法来讨论有限温度下的相平衡。这些模型需要能量参数作为输入参量。我们将通过利用具有代表性的能量参数计算原形相图来对这一方法进行演示。最后，在9.6节中将讨论此方法在真实系统中的应用。具体的处理将从利用不同方法确定能量参数入手而以计算三元系统 Fe—Co—Al 的相平衡结束。

·p. 502·

9.2 原子组态的定义

9.2.1 组态变量

我们考虑一个具有 N 个格点和 K 种组元 $i=\mathrm{A},\mathrm{B},\cdots$ 的晶体系统。定义第 i 种原子的数量为 N_i，可以得到 $\sum_i N_i=N$ 和摩尔百分比 $x_i=N_i/N$。在格点上原子的分布就定义了

组态。

为了说明一种组态，我们需要一个明确地确定某一任意点 n 上原子种类的操作。一个方便的确定方法是把一个整数与每一种组元联系起来，并且定义一个点操作 σ_n，σ_n 取这些与点 n 上组元相对应的整数。σ_n 可以有不同的选法，例如

$$\sigma_n=\begin{cases}0\\1\\2\\\vdots\\K-1\end{cases}\text{或}\begin{cases}1\\2\\3\\\vdots\\K\end{cases}\text{或}\begin{cases}\frac{K}{2} & \left(\frac{K-1}{2}\right)\\\vdots & \\1 & \\ & (0)\\-1 & \\\vdots & \\\frac{-K}{2} & \left(\frac{-K+1}{2}\right)\end{cases}\quad\text{或更一般地}\begin{cases}\tau_1 & i=\mathrm{A}\\\tau_2 & \text{当 } i=\mathrm{B} \text{ 时}\\\vdots & \\\tau_K & i=K\end{cases}$$

任何一种组态可以用矢量 $\boldsymbol{\sigma}=(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N)$ 表示。总计起来有 K^N 种不同的组态。对于二元合金，选择操作 $\sigma_n=\begin{cases}x_B\\-x_A\end{cases}$ 是由 Flinn（1956）首先提出的。由于与 Ising 模型中二元合金取 $\sigma_n=\pm1$ 相对应，操作 σ_n 有时被称作自旋变量。任何 σ_n 的函数包括 σ_n 本身被称作组态变量。

由于 N 是一个非常大的数，处理如此大量的信息是不可能的。所以，我们不得不通过考虑所谓的集团的组态来处理少量的信息，该集团包含少得多的单元。一个集团用一系列点1，2，…，r 来定义，这个集团的组态由 $\boldsymbol{\sigma}_r=(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_r)$ 给出。最小的集团就是一个点，其次是点配对，再次是三点，等等依此类推。对于一个有 r 个点的集团有 K^r 种组态，与 K^N 相比小得多。这样包含 N 个点系统的组态可分为具有相同数量点的集团 $N(\boldsymbol{\sigma}_r)$ 并具有组态 $\boldsymbol{\sigma}_r$ 的很多组。作为 $N(\boldsymbol{\sigma}_r)$ 的替代，处理归一化数 $\rho(\boldsymbol{\sigma}_r)=N(\boldsymbol{\sigma}_r)/N_r$ 是可取的，N_r 是系统中包含等价的含 r 个点的集团的数量。这些百分比被称作集团概率。它们描述了在包含 r 个点的集团近似下的组态，并组成了最重要的组态变量。这种近似取决于所考虑的最大集团的尺寸。对于一个三维的晶格，必须至少包含一个三维的集团，否则便不能正确地考虑作为空间填充的集团的拓扑学联结。例如，假如仅考虑配对，就不能把一个三维组态与一个具有相同坐标数的二维 Bethe 格点区分开来。

至此 r 定义了一套特殊的点1，2，…，r，N_r 是空间中具有相同取向的集团的数量，这样通过点阵平移集团具有与上述不同的点，否则说 $N_r=N$. 在本例中人们谈及取向集团和取向集团概率。包含 N 个点的系统通常显示出比平移更多的对称元素，那么具有不同取向的集团就相互等价。把这些集团加起来可给出 $N_r>N$.

•p. 503•

假设选定一个包含有 r 个点的集团来描述组态，那么，例如用集团变量法（CVM）得到的热力学函数取决于这个原子团概率，并且取决于所有的亚集团概率。所以组态概率加起来总和是

$$\nu_{\mathrm{tot}}=\binom{r}{1}K+\binom{r}{2}K^2+\cdots+\binom{r}{r}K^r=(K+1)^r-1$$

既然对于一个点来说，一个元素有 K 种选法，在这个集团中一个点又有 $\binom{r}{1}$ 种选法，那么对于配对的情形，两个元素就有 K^2 种选法，在这个集团中配对又有 $\binom{r}{2}$ 种选法，等等。

然而这些概率 ν_{tot} 并不都是独立的：假如最大的集团概率已给出，那么所有的亚集团概率可通过部分求和导出。例如，对于一个三点的集团

$$\rho(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)=\sum_{\sigma_4\cdots\sigma_r}\rho(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4,\cdots,\sigma_r) \tag{9-1}$$

这些部分求和的数目

$$\nu_p=\binom{r}{1}K+\binom{r}{2}K^2+\cdots+\binom{r}{r-1}K^{r-1}$$

此外，根据定义最大集团概率的和等于1，所以独立的集团概率数目是

$$\nu=\nu_{tot}-\nu_p-1=K^r-1$$

那就是说，ν 是组态空间的维度。当 r 和 K 增加时，$\nu_{tot}-\nu_p$ 的值变得很大。

从总的概率 ν_{tot} 中选取 ν 个概率可以看作是一系列独立组态变量。从最大集团的 K^r 种概率中任意选取 ν 个概率是一种方便的选法。这种选法在 Kikuchi 的自然迭代方法 (Kikuchi 和 Sato，1974) 中经常被使用。然而为了考虑到方程 (9-1) 中 ν_p 的自洽关系，在求吉布斯自由能极小值时必须引入拉格朗日参数，而且并不是直接利用有效极小值算法。所以人们已经作出一些努力在 ν 维空间中定义一套独立的变量（或一个基集），以使得所有的组态变量可以用这个基集来表述。对于二元合金，Sanchez 和 de Fontaine (1978) 用复位相关函数作为由 Clapp 和 Moss (1966) 引入的配对相关函数的扩展。对多元系统的扩展首先是由 Taggart (1973) 用自旋概念提出的，据此 Sanchez 等 (1984) 提出用 Chebychev 多项式作为组态空间的一个基集。以下另一种基集是用一种与 Taggart 等同的方法发展而来。这种基集比 Sanchez 等 (1984) 提出的基集简单，而且比较适合于数值应用。

这种基集的定义过程如下：首先，我们在点变量空间定义一个基集，这就得出了 σ_n 的 $(K-1)$ 个函数。然后我们考虑 (K^2-1) 维配对变量空间，并且用 $(K-1)$ 个基本的点变量相乘定义一个基集，等等。这解释了为什么点变量基集的适当选择是最重要的步骤。

·p. 504·

9.2.2 点变量

在点变量的情形下，r 对应于一个点，矢量 $\boldsymbol{\sigma}$ 减少到一个元素 σ_n。为了定义组态点变量的一个基集，特别对点概率 $\rho(\sigma_n)$，引入第二个操作 $p_n^{(i)}$ 是有益的，$p_n^{(i)}$ 使我们可以计算具有相同种类 i 原子的点 n 的数量（取平均值）。这个操作被称为点占位操作（Clapp 和 Moss，1966），它们定义如下：

$$p_n^{(i)}=\begin{cases}1 & \text{如果 } i \text{ 型原子占据位置 } n\\ 0 & \text{其它情况}\end{cases}$$

因为 i 从1到 K 变化，我们就有 K 个操作。用这种定义我们可以立即写出如下的方程组：

$$\left\{\begin{aligned}1&=\sum_{i=1}^{K}p_n^{(i)}\\ \sigma_n&=\sum_{i=1}^{K}\tau_i p_n^{(i)}\\ \sigma_n^2&=\sum_{i=1}^{K}\tau_i^2 p_n^{(i)}\\ &\vdots\\ \sigma_n^{K-1}&=\sum_{i=1}^{K}\tau_i^{K-1}p_n^{(i)}\end{aligned}\right\}\text{ 或 }\begin{Bmatrix}1\\ \sigma_n\\ \sigma_n^2\\ \vdots\\ \sigma_n^{K-1}\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1 & \cdots & 1\\ \tau_1 & \tau_2 & \tau_3 & \cdots & \tau_K\\ \tau_1^2 & \tau_2^2 & \tau_3^2 & \cdots & \tau_K^2\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot\\ \tau_1^{K-1} & \tau_2^{K-1} & \tau_3^{K-1} & \cdots & \tau_K^{K-1}\end{Bmatrix}\cdot\begin{Bmatrix}p_n^{(1)}\\ p_n^{(2)}\\ p_n^{(3)}\\ \cdot\\ p_n^{(K)}\end{Bmatrix} \tag{9-2}$$

式中上标指数表示 σ_n 或 τ_t 的幂。这种符号表示法将贯穿全文。为了把上标与幂区分开来，上标指数必须加括号，除非是与幂不易混淆的双指数或复指数。我们把 **M** 称为这套方程组的矩阵。它的行列式是 Van der Monde 行列式，由下式给出：

$$\mathrm{Det}M=\prod_{j=i+1}^{K}\prod_{i=1}^{K}(\tau_j-\tau_i)$$

因为所有 τ_i 是不同的数，这个行列式有非零值，并且这些方程是线性独立的，这就证明了（$K-1$）个函数｛σ_n，$\sigma_n{}^2$，…，$\sigma_n{}^{K-1}$｝是线性独立的。

由于行列式，$\mathrm{Det}M\neq0$，我们可以求矩阵 M 的逆矩阵，并且定义 $\mathbf{R}=(R_{ik})=\mathbf{M}^{-1}$. 从方程（9-2）我们可以得出

$$p_n^{(1)}=\sum_{k=1}^{K}R_{1k}\cdot\sigma_n^{k-1}$$

$$p_n^{(2)}=\sum_{k=1}^{K}R_{2k}\cdot\sigma_n^{k-1}$$

$$\vdots$$

$$p_n^{(K)}=\sum_{k=1}^{K}R_{kk}\cdot\sigma_n^{k-1}$$

或

$$\begin{pmatrix}p_n^{(1)}\\p_n^{(2)}\\p_n^{(3)}\\\vdots\\p_n^{(K)}\end{pmatrix}=\mathbf{R}\begin{pmatrix}1\\\sigma_n\\\sigma_n^2\\\vdots\\\sigma_n^{K-1}\end{pmatrix}\tag{9-3}$$

这就是联系点占位操作与点操作的关系式。因为矩阵 **M** 的第一行的所有元素都是1，逆矩阵 **R** 就显示出如下特点：矩阵 **R** 的第一列的元素加起来的总和等于1，其它各列元素加起来的总和等于0，即 $\sum_{i=1}^{K}R_{ik}=\delta_{1k}$

9.2.3 点相关函数和点概率

·p. 505·

至此我们已考虑了晶体 N 个格点中任一点 n 的点变量。正如前面提到的，我们希望通过考虑对所有等价集团（此时为点）取平均来减少描述原子组态的参数的数量。结构的空间群将确定点的等价性。我们可以用1，2，…来标记各类等价点，并且用 $N^{(1)}$，$N^{(2)}$，…，$N^{(L)}$来定义每一类等价点的数量。点变量 σ_n，$\sigma_n{}^2$，…的任意函数 φ（σ_n，$\sigma_n{}^2$，…）的平均值定义为

$$\langle\varphi(\sigma_n,\sigma_n{}^2,\cdots)\rangle=\frac{1}{N^{(n)}}\sum_{s=1}^{N^{(n)}}\varphi(\sigma_s,\sigma_s{}^2,\cdots)$$

现在 n 代表相应类别中一个代表性的点。点占位操作 $p_n^{(i)}$ 的平均值得出了在点 n 处找到一个原子 A，B，…，K 的概率：

$$\rho(\sigma_n=\tau_i)=\langle p_n^{(i)}\rangle=\sum_{k=1}^{K}R_{ik}\cdot\langle\sigma_n^{k-1}\rangle\quad i=1,\cdots,K\tag{9-4}$$

当 N 趋于∞时，这个平均值对应于热力学点占位概率。$(K-1)$ 个函数 $\langle\sigma_n^{k-1}\rangle$ 被称为点相关函数。这些函数构成了点变量的组态空间的基集。方程（9-4）得出了对应于这种基集的点概率的分量。

9.2.4 配对变量，配对相关函数和配对概率

考虑一个点配对集团 $r=n$，m，我们可以立即引入一个配对占位操作。当第 i 种原于占据点 n 而第 j 种原子占据点 m 时，该操作取值为1，这个操作是两个前面引入的点占位操作的简单乘积 $p_{nm}^{ij}=p_n^{(i)}\cdot p_m^{(j)}$。利用方程（9-3）所示的点操作的表达式，我们得到

$$p_{nm}^{ij}=\sum_{k=1}^{K}\sum_{h=1}^{K}R_{ih}\cdot R_{jk}\cdot\sigma_n^{h-1}\cdot\sigma_m^{k-1}$$

通过对晶体中所有的等价配对的操作 p_{nm}^{ij} 取平均可以得到配对概率 ρ_{nm}^{ij}。值得一提的是，如果配对彼此取向不同，也就是说，n 和 m 是两个不等价的点，它们可能是不等价的，此时称之为取向配对概率，反之称之为全同配对概率

$$\rho_{nm}^{ij}=\langle p_n^{(i)}\cdot p_m^{(j)}\rangle=\sum_{k=1}^{K}\sum_{h=1}^{K}R_{ih}\cdot R_{jk}\cdot\langle\sigma_n^{h-1}\cdot\sigma_m^{k-1}\rangle \tag{9-5}$$

这样配对概率可以用已经引入的点相关函数来描述，而相关函数可以写成这种形式 $\langle\sigma_n^{h-1}\sigma_m^{k-1}\rangle$，取 $h=1$ 和 $k=2$，3，…，K（或 $k=1$ 和 $h=2$，3，…，K），与第二套函数 $\langle\sigma_n^{h-1}\sigma_m^{k-1}\rangle$，取 h，$k=2$，…，K 一起被称作配对相关函数。如果 n 和 m 是不等价的点，那么配对相关函数的数量为 $(K-1)^2$。点相关函数和配对相关函数的总数加起来为 $2\cdot(K-1)+(K-1)^2=K^2-1$。如果我们假设配对是基本的集团，那么总数 k^2-1 恰恰是组态空间的维度。点相关函数和配对相关函数共同构成一个基集。

根据关系式 $\sum_j p_n^{(i)}\cdot p_m^{(j)}=p_n^{(i)}$ 配对概率与点概率是一致的。

为了说明，让我们考虑两个例子：

二元合金

对于一个二元合金，K=2取 $\tau_1=1$，对应第一个元素 A，取 $\tau_2=-1$，对应第二个元素 B，点概率遵循下式：

$$\mathbf{M}=\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\qquad 和\qquad \mathbf{R}=-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}-1 & -1\\ -1 & 1\end{pmatrix}$$

·p. 506·

由它得到

$$\begin{pmatrix}1\\ \sigma_n\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}p_n^{(1)}\\ p_n^{(2)}\end{pmatrix}$$

和

$$\begin{pmatrix}p_n^{A}\\ p_n^{B}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}p_n^{(1)}\\ p_n^{(2)}\end{pmatrix}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ \sigma_n\end{pmatrix}$$

然后可得到

$$\begin{cases}\rho_n^{(1)}=\dfrac{1}{2}(1+\langle\sigma_n\rangle)\\ \rho_n^{(2)}=\dfrac{1}{2}(1-\langle\sigma_n\rangle)\end{cases}和\ \langle\sigma_n\rangle=\rho_n^{(1)}-\rho_n^{(2)} \tag{9-6}$$

对于配对概率，根据方程（9-5）我们得到

$$\rho_{nm}^{ij}=\sum_{k=1}^{2}\sum_{h=1}^{2}R_{ih}\cdot R_{jk}\cdot\langle\sigma_n^{h-1}\sigma_m^{k-1}\rangle$$

或

$$\begin{pmatrix}\rho_{nm}^{AA}\\ \rho_{nm}^{AB}\\ \rho_{nm}^{DA}\\ \rho_{nm}^{BB}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\rho_{nm}^{11}\\ \rho_{nm}^{12}\\ \rho_{nm}^{21}\\ \rho_{nm}^{22}\end{pmatrix}=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1 & 1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & -1 & -1\\ 1 & -1 & 1 & -1\\ 1 & -1 & -1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ \langle\sigma_n\rangle\\ \langle\sigma_m\rangle\\ \langle\sigma_n\sigma_m\rangle\end{pmatrix}\tag{9-7}$$

三元合金

对于一个三元合金，$K=3$并且相应于元素 A，B，C，取 $\tau_1=1$，0，-1。此时点变量遵循下式：

$$\mathbf{M}=\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 0 & -1\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

和

$$\mathbf{R}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1 & 1\\ 2 & 0 & -2\\ 0 & -1 & 1\end{pmatrix}$$

根据方程组（9-2）和（9-5），我们得到

$$\langle\sigma_n\rangle=\rho_n^{(1)}-\rho_n^{(3)}$$

$$\langle\sigma_n^2\rangle=\rho_n^{(1)}+\rho_n^{(3)}$$

$$\rho_n^A=\rho_n^{(1)}=\frac{1}{2}(\langle\sigma_n\rangle+\langle\sigma_n^2\rangle)\tag{9-8}$$

$$\rho_n^B=\rho_n^{(2)}=\frac{1}{2}(2-2\langle\sigma_n^2\rangle)$$

$$\rho_n^C=\rho_n^{(3)}=\frac{1}{2}(-\langle\sigma_n\rangle+\langle\sigma_n^2\rangle)$$

对于配对概率，根据方程（9-5）我们得到

$$\begin{pmatrix}\rho_{nm}^{AA}\\ \rho_{nm}^{AB}\\ \rho_{nm}^{AC}\\ \rho_{nm}^{BA}\\ \rho_{nm}^{BB}\\ \rho_{nm}^{BC}\\ \rho_{nm}^{CA}\\ \rho_{nm}^{CB}\\ \rho_{nm}^{CC}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\rho_{nm}^{11}\\ \rho_{nm}^{12}\\ \rho_{nm}^{13}\\ \rho_{nm}^{21}\\ \rho_{nm}^{22}\\ \rho_{nm}^{23}\\ \rho_{nm}^{31}\\ \rho_{nm}^{22}\\ \rho_{nm}^{33}\end{pmatrix}=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1\\ 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -2\\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -2 & 2 & 0 & -2\\ 4 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 4\\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 2 & 0 & -2\\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1\\ 0 & -2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\ \langle\sigma_n\rangle\\ \langle\sigma_n^2\rangle\\ \langle\sigma_m\rangle\\ \langle\sigma_n\sigma_m\rangle\\ \langle\sigma_n^2\sigma_m\rangle\\ \langle\sigma_m^2\rangle\\ \langle\sigma_n\sigma_m^2\rangle\\ \langle\sigma_n^2\sigma_m^2\rangle\end{pmatrix}\tag{9-9}$$

·p. 507·

9.2.5 广义集团变量，集团相关函数和集团概率

点变量和配对变量是广义集团变量最简单的例子。现在考虑一个由 r 个点定义的取向集团。像前面一样，我们由 r 个点占位操作相乘 $p_1^{i_1}\cdot p_2^{i_2}\cdot\cdots\cdot p_r^{i_r}$ 引入一个集团占位操作。集团相关函数是对晶体中所有的等价集团取平均的结果。这样集团概率的值为

$$
\begin{aligned}
\rho_{12\cdots r}^{i_1 i_2\cdots i_r} &= \langle p_1^{(i_1)}\cdot p_2^{(i_2)}\cdots p_r^{(i_r)}\rangle \\
&= \sum_{k_1=1}^{K}\sum_{k_2=1}^{K}\cdots\sum_{k_r=1}^{K} R_{i_1k_1}R_{i_2k_2}\cdots R_{i_rk_r}\cdot\langle\sigma_1^{k_1-1}\sigma_2^{k_2-1}\cdots\sigma_r^{k_r-1}\rangle
\end{aligned}
\tag{9-10}
$$

参数 $\langle\prod_{n=1}^{r}\sigma_n^{k_r-1}\rangle$ 包括 r 个点的相关函数（点，配对，等等），这些相关函数利用含 r 个点的集团提供了组态关系的特征。例如点相关函数用如下形式编号：$\langle\sigma_m\rangle=\langle\sigma_1^0\cdots\sigma_m^1\cdots\sigma_r^0\rangle$，并且相应地 $\langle\sigma_m^2\rangle=\langle\sigma_1^0\cdots\sigma_m^2\cdots\sigma_r^0\rangle$，等等。对于配对相关函数它们以如下形式编号 $\langle\sigma_m\sigma_n\rangle=\langle\sigma_1^0\cdots\sigma_m^1\sigma_n^1\cdots\sigma_r^0\rangle$，等等。对于所有的 k_n 值当 $k_n\neq1$时就得到包含 r 个点集团的相关函数。如果所有 r 个点都不等价，那么 r 个点的相关函数的总数就是$(K-1)^r$。包含所有的亚集团相关函数在内，对于处理含 r 个点的集团所需的相关函数的总数 N_c 为

$$N_c=\binom{r}{1}(K-1)+\binom{r}{2}(K-1)^2+\cdots+\binom{r}{r}(K-1)^r=(K-1+1)^r-1=K^r-1$$

这就是组态空间的维度，全套的相关函数构成了组态空间的一个基集。如果所有的点都是等价的，相关函数的数量会少得多。

9.2.6 短程有序（sro）长程有序（lro）组态

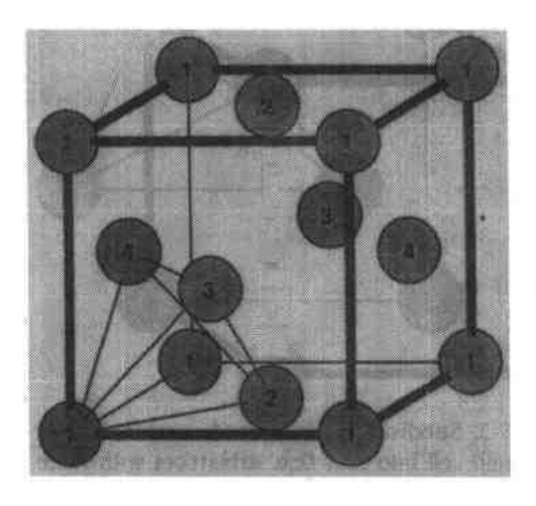


图9-1　为了表征超结构 $L1_2$，$L1_0$和 P_4/mmm 面心立方(f.c.c.)单胞被细分为4个简单立方亚点阵。这些结构的亚点阵占位情况在表9-1中给出

如果全部的点构成一类点（也就是说，$N^{(1)}=N$），那么一个组态就被称作短程有序的。结果，所有的集团相关函数是全同的。如果所有的点由于它们不同的平均占位至少可以分为两类，那么一个组态就被称作长程有序的。这些种类的点又被称为亚点阵。在图9-1中，面心立方单胞的格点被细分为4个标号为1-4的简单的立方亚点阵，每个亚点阵含 $N/4$个格点。利用这些亚点阵我们可以描述超结构 $L1_2$，$L1_0$和 P_4/mmm。在一个亚点阵上的每个点被在它最近邻壳层上其它亚点阵的四个点所包围。所以这些结构被称为第一壳层有序化。这些结构的亚点阵占位情况在表9-1中给出。

•p. 508•

在 b.c.c. 结构中，四个具有参数 $a=2a_0$的 f.c.c. 亚点阵可以如图9-2所示进行定义。利用这些亚点阵我们可以描述超结构 B2，$D0_3$，$F\bar{4}3m$ 和 B32。这些结构在头两个近邻的壳层上是有序的。这些亚点阵的占位情况也在表9-1中给出。这些超结构完整的结晶学说明在9.7节中给出。

表9-1　f.c.c 和 b.c.c. 超结构及其参数值

名称/空间群		点概率	lro 参数	对应于最大 lro 值的点概率
Al(Cu)	A2(Fe)	$\rho_1^{(i)}=\rho_2^{(i)}=\rho_3^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1=\xi_2=\xi_3=0$	$\rho_1^A=1-x_B$
$L1_0$(CuAu)	B2(CsCl)	$\rho_1^{(i)}=\rho_2^{(i)}\neq\rho_3^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1\neq0,\xi_2=\xi_3=0$	$\rho_1^A=1,\rho_3^A=1-2x_B$
$L1_2$(Cu_3Au)		$\rho_1^{(i)}\neq\rho_2^{(i)}=\rho_3^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1\neq\xi_2\neq0,\xi_3=0$	$\rho_1^A=1-4x_B,\rho_2^A=1$
	$D0_3$(Fe_3Al) $x_B\leqq0.25$	$\rho_1^{(i)}\neq\rho_2^{(i)}\neq\rho_3^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1\neq\xi_2\neq0,\xi_3=0$	$\rho_1^A=1-4x_B,\rho_2^A=1$ $\rho_3^A=1$
P4/mmm $0.25\leqq x_B\leqq0.5$	$D0_3$(Fe_3Al) $0.25\leqq x_B\leqq0.5$	$\rho_1^{(i)}\neq\rho_2^{(i)}\neq\rho_3^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1\neq\xi_2\neq0,\xi_3=0$	$\rho_1^A=0,\rho_2^A=2-x_B$, $\rho_3^A=1$
	B32(NaTl)	$\rho_1^{(i)}=\rho_3^{(i)}\neq\rho_2^{(i)}=\rho_4^{(i)}$	$\xi_1=0,\xi_2\neq\xi_3\neq0$	$\rho_1^A=1,\rho_2^A=1-2x_B$
	$F\bar{4}3m$ $0.25\leqq x_B\leqq0.5$	$\rho_1^{(i)}\neq\rho_2^{(i)}\neq\rho_3^{(i)}\neq\rho_4^{(i)}$	$\xi_1\neq\xi_2\neq\xi_3\neq0$	

所以我们必须考虑如下的变量：对应于点 $\langle\sigma_1\rangle$，$\langle\sigma_2\rangle$，$\langle\sigma_3\rangle$，$\langle\sigma_4\rangle$；对应于配对 $\langle\sigma_1\sigma_3\rangle$，$\langle\sigma_1\sigma_4\rangle$，$\langle\sigma_2\sigma_3\rangle$，$\langle\sigma_2\sigma_4\rangle$，$\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$，$\langle\sigma_3\sigma_4\rangle$；对应于三点 $\langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle$，等等；最后，对应于四面体 $\langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\rangle$ 总共 $(2^4-1)=15$ 个变量。当然在两个结构中变量具有不同的意义。在面心立方晶格中，所有的配对都是最近邻的，然而在体心立方中，1-2和3-4型的配对都是次近邻的。对三点情形我们也应作出相应的区别。在这些变量中我们需要4个变量来定义全同 f.c.c. sro 状态，还需要一个变量 $\langle\sigma_1\sigma_3\rangle$ 来表征全同的 b.c.c. 状态，余下的变量表征了 lro 状态。对于很多应用来说，根据点相关函数间的差异或它们之间的线性组合（例如，与 X 射线衍射结构因子中的相同的组合）来确定 lro 状态的存在就足够了。这些点相关函数的线性组合被称作 lro 参数。对于体心立方结构，人们通常定义 lro 参数为

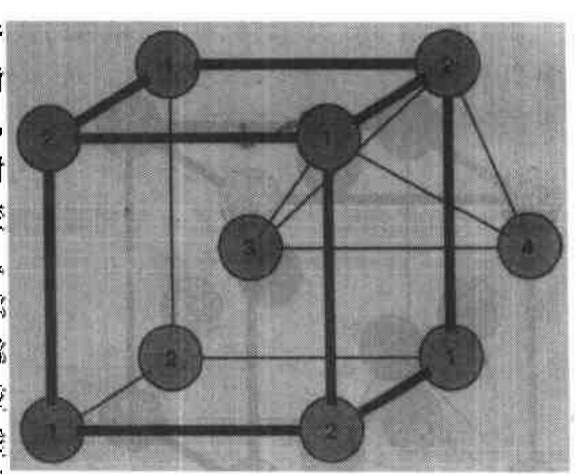


图9-2　为了表征超结构 B2，$D0_3$ 和 B32，体心立方（b.c.c.）单胞被细分为4个具有2倍点阵常数 $2a_0$ 的面心立方亚点阵。这些亚点阵的占位情况在表9-1中给出。在 CVM 计算中使用的（不规则）四面体原子团1234也在表中给出

$$\xi_1=\langle\sigma_1\rangle+\langle\sigma_2\rangle-\langle\sigma_3\rangle-\langle\sigma_4\rangle$$
$$\xi_2=\langle\sigma_1\rangle-\langle\sigma_2\rangle$$
$$\xi_3=\langle\sigma_3\rangle-\langle\sigma_4\rangle$$

在表9-1中与 b.c.c. 超结构一起列出了参数值。

•p. 509•

遗憾的是，这种方案不能加以推广以处理更复杂的情况。在面心立方结构中考虑到次近邻的点时已出现问题。与这种情形有关的超结构在附录中给出。如果我们试图与处理 b.c.c. 结构一样，使用一个具有扩大了的单胞的立方亚点阵，这些超结构中的有些是可以描述的，但决非全部（Buth 和 Inden，1982）。这就必须把所有的超结构所共有的，仅有一个亚点阵框架的概念丢到一边。另一种可能是根据空间群给出的等价位置给每一种超结构引入独特的亚点阵（见9.7节，表9-12）。这对于分析由 Monte Carlo 模拟得到的“计算

机晶体"是一个好的方案。至于其它情况，例如集团变量法，引入用典型的集团数量来表征结构的"集团坐标"似乎更合适一些。

假如没有长程序，那么所有的位置都是等价的，而且点概率取一个值 $\rho_n^{(i)}=x_i$。取一个与前面9.2.3节中处理的实例中相同的 τ_i 值，我们就可以利用方程（9.6），并且得到下列关于点相关函数的值：

对应二元合金

$$\langle\sigma_n\rangle=\langle\sigma_1\rangle=x_A-x_B$$

对应三元合金

$$\langle\sigma_1\rangle=x_A-x_C,\ \langle\sigma_1^2\rangle=x_A+x_C$$

如果甚至连短程序也没有，我们就考虑完全无序的状态。所有的 n 点相关函数则取一有限值，例如在二元合金中，$\langle\sigma_1\cdots\sigma_r\rangle$ 取值为 $(x_A-x_B)^r$。

实际上，sro 状态的配对相关函数的值是从衍射实验中获得的。出于这种目的人们通常引入 Cowley-Warren sro 参数 α_{n-m}^{ij}（Cowley，1950），此参数与所测量的强度有直接关系。它们被定义为与无序态的偏差

$$\rho_{n-m}^{ij}=\rho_{nm}^{ij}+\rho_{nm}^{ji}=\left[\rho_n^{(i)}\cdot\rho_m^{(j)}+\rho_n^{(j)}\cdot\rho_m^{(i)}\right]\cdot(1-\alpha_{n-m}^{ij})$$

指数 $n-m$ 代表位置 n 与位置 m 的相邻距离。再取与前面一样的 τ_i 值（也就是说，对应二元合金取±1，对应三元合金取1，0，－1），我们可以得到全同的 Cowley-Warren sro 参数

二元合金：$\alpha_{n-m}=\dfrac{\langle\sigma_n\sigma_m\rangle-\langle\sigma_n\rangle\langle\sigma_m\rangle}{1-\langle\sigma_n\rangle\langle\sigma_m\rangle}$

三元合金：$\alpha_{n-m}^{AB}=\dfrac{\langle\sigma_n\sigma_m^2\rangle+\langle\sigma_n^2\sigma_m\rangle+2\langle\sigma_n^2\sigma_m^2\rangle-4x_A(1-x_B)}{4x_Ax_B}$

$$\alpha_{n-m}^{AC}=\frac{-\langle\sigma_n^2\sigma_m^2\rangle+\langle\sigma_n\sigma_m\rangle+4x_Ax_C}{4x_Ax_C}$$

$$\alpha_{n-m}^{BC}=\frac{-\langle\sigma_n^2\sigma_m\rangle-\langle\sigma_n\sigma_m^2\rangle+2\langle\sigma_n^2\sigma_m^2\rangle-4x_C(1-x_B)}{4x_Bx_C}$$

9.3 实体畴和组态多面体

·p. 510·

在上节中我们为表征多元系统的原子组态发展了一套相关函数（点，配对及三点等）. 这些相关函数是定义组态空间的独立变量的，但是由于某些现在将要讨论的一些自洽条件的限制，这些变量只能在限定的数值范围内改变。在这些限定的范围之外，这些数值不能定义实际存在的原于组态。所以这个限定的数值范围已被称作实体畴，或组态多面体（Kudo 和 Katsura，1976）。组态空间的维度取决于所考虑的关联的数量，或等价地取决于最大集团的尺寸。在下而几节中我们将就几个简单的例子对实体畴加以研究，所运用的方法基本遵循 Finel（1987）发展的步骤。为简单起见，分析将限于二元合金。对于多元系统所用方法是类似的，但必须用计算机进行处理。

实体畴对分析基态最有用，这将在9.4节中介绍。基态分析将限于有限的交互作用范围（例如，在第一近邻及第二近邻间的配对交互作用）。所以我们对作为处理有限范围交

互作用所需要的相关函数的子空间的实体畴部分特别感兴趣。在这节中我们要对组态子空间中的实体畴作详细的研究。

9.3.1 f.c.c.结构，第一近邻交互作用

分析的第一步是选择基本的集团，由此决定将要处理的组态空间的维度。我们自然要从最简单的可能的基本集团-最近邻的配对着手。那么组态变量是点相关函数 $x_1=\langle\sigma_1\rangle=x_A-x_B$，它决定了组份和最近邻配对相关函数 $x_2=\langle\sigma_1\sigma_2\rangle=1-4\rho_{12}^{AB}$［见方程（9.7）］。再取 $\tau_i=\pm1$，该值在9.2节的例子中已采用过，两个变量都可在区间［−1，1］中变化（见图9.3）：只有 A 时 x_1取1，只有 B 时 x_1取−1；如只有 A 或 B 一种成分时 x_2取1，对于仅由 A-B 配对构成的合金 x_2取−1。然而由于明显的约束条件

$$\rho_{12}^{AA}\geq0,\ \rho_{12}^{BB}\geq0,\ \rho_{12}^{AB}\geq0 \tag{9-11}$$

这些范围内的数值并非都能取遍。方程（9-11）中的约束条件产生了下列不等式：

$$\begin{aligned}&\rho_{12}^{AA}\geq0,\Rightarrow1+2x_1+x_2\geq0\\&\rho_{12}^{AB}\geq0,\Rightarrow1-x_2\geq0\\&\rho_{12}^{BB}\geq0,\Rightarrow1-2x_1+x_2\geq0\end{aligned} \tag{9-12}$$

如果方程（9-12）中的关系式取等式，则它们确定了空间（x_1，x_2）中的一个三角形，如图9-3所示。三角形 abg 内的任何点都满足这些关系式。然而这些关系式对确定实体畴来说并不充分。事实上作为一个例子，顶点 g 与 $\rho_{12}^{AA}=\rho_{12}^{BB}=0$相对应［把 $x_1=\langle\sigma_1\rangle=0$和 $x_2=\langle\sigma_1\sigma_2\rangle=-1$引入方程（9-7）］，它确定了一个仅由 A-B 配对建立的一个组态。这种结构不可能在 f.c.c. 点阵中形成。在这种结构中最近邻的键形成了一个三角形网络，但不可能形成一个仅由 A-B 配对的一个三角形。这样图9-3中的 g 点就对应了一个物理上不可能存在的状态。很明显我们必须有进一步的限制关系。

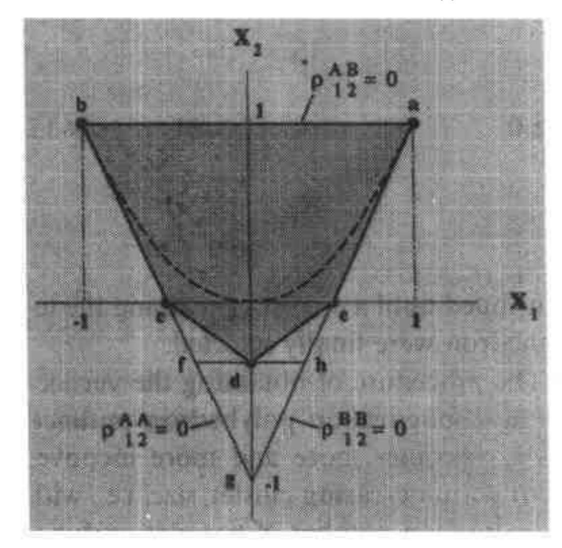


图9-3 对于选择不同的集团，一个规则四面体的组态多面体在相关函数 $x_1=\langle\sigma_1\rangle=x_A-x_B$ 和 $x_2=\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$ 平面内的投影：（1）畴 abg：最近邻配对。（2）畴 abfh：最近邻三角形。（3）阴影区域 abcde：最近邻四面体顶点 a 和 b 对应于纯组元 A 和 B，c 和 e 对应于具有组分 B_3A 和 A_3B 的 $L1_2$，d 对应于具有组分 AB 的 $L1_0$，虚线表示无序组态，该线把实体畴分隔为具有异种配对择优构造的有序组态（下部）和具有同种配对择优构造的配对（上部）两个区域

·p. 511·

条件 $\rho_{12}^{ij}\leq1$没有引入新的约束条件，因为它们与方程(9-11)中的不等式是自动被满足的。现在 τ_i 值的选择可以立即从方程(9-7)中的定义看出来。一般的情形遵循方程（9-2），方程（9-2）得出关系式：

$$\rho_{12}^{AA}+\rho_{12}^{BB}+\rho_{12}^{AB}+\rho_{12}^{BA}=1 \tag{9-13}$$

如果方程(9-11)中的约束条件得到满足，那么方程（9-13）就是一个取正值的项的求和。如果每项都小于或等于1的话，那么求和的值只能等于1。

因此我们需要从高阶的集团进一步推导

不等式。考虑把最近邻的三角形123作为近邻的集团，见图9-1，我们必须引入新的变量 $x_3 = \langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle$，现在组态空间就是三维的。对应于三点概率的约束条件为

$$\begin{matrix} \rho_{123}^{AAA}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{123}^{AAB}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{123}^{ABB}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{123}^{BBB}\geq 0\Rightarrow \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 3 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -3 & 3 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}\geq 0 \tag{9-14}$$

既然我们仅对被覆盖于子空间(x_1, x_2)中的畴感兴趣，我们就必须去掉变量 x_3。为了讨论所有的表达式中的取正值的项，我们只能通过引入附加的不等式的组合来消除 x_3。再加上一个不等式$1+3x_2\geq 0$我们就得到了已从配对情形得到的方程9-12中的三个表达式。如果上式取为等式，这个方程就确定了图9-3中的 fh 线，我们还必须再次证明新的顶点 f 和 h 是否对应于物理上可能存在的状态。点 f 对应于一个没有 AAA，AAB，BBB 型三角形的一个态(也就是说，一个仅由 ABB 型三角形建立起来的状态)。我们很容易看出，这在 f. c. c. 结构中是不可能的。这个过程我们必须继续下去以进一步找到限制性条件。

下一个可以考虑的高阶集团是最近邻的四面体 $r=1234$，见图9-1。此时必须引入新的变量 $x_4=\langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\rangle$。由四面体概率我们导出了下面的自洽关系：

·p. 512·

$$\begin{matrix} \rho_{1234}^{AAAA}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{1234}^{AAAB}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{1234}^{AABB}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{1234}^{ABBB}\geq 0\Rightarrow \\ \rho_{1234}^{BBBB}\geq 0\Rightarrow \end{matrix}\begin{pmatrix} 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & -2 & -1 \\ 1 & 0 & -2 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 0 & 2 & -1 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ x_1 \\ x_{12} \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}\geq 0 \tag{9-15}$$

如果取为等式，这些方程就确定了空间 $(x_1, \cdots, x_4)$ 中的一个封闭的多面体。既然我们仍然对子空间 (x_1, x_2) 感兴趣，我们必须消掉 x_3和 x_4。这只能通过对方程 (9-15) 中的不等式进行合适的附加组合来完成。得到的结果就是图9-3中的多面体 abcde，它不同于前面的多面体，在那个多面体中顶点 f 和 h 被除掉了，而顶点 c、d、e 被引入了。我们很容易看出，所有这些顶点对应于 f. c. c. 结构中可能的原子组态；c 和 e 分别对应于有化学计量比组分的 B_3A 和 A_3B 的 $L1_2$结构，并且 d 对应于具有组分 AB 的 $L1_0$结构。实体畴由图9-3中的阴影区域给出。

这样规则四面体就是最小的基本集团，它使得我们可以确定具有最近邻交互作用的 f. c. c. 点阵的组态空间中的实体畴。结果，这个四面体也是可以基于作统计处理的最小的集团。当然取一个包含四面体作为亚集团的更高阶的集团也是可能的。此时组态空间的维度增加了，但是畴在点相关函数及最近邻配对相关函数子空间中的投影是相同的。假如我们考虑的是一个未包含四面体的基本集团，我们就会得到一个具有一些顶点的多面体，这些顶点又一次对应于一些物理上不可能存在的状态，这样的话，这个步骤将会持续到我们最后选择一个包含四面体的集团为止。

随着集团尺寸的不断增加，也就是说随着相关函数数量的增加，因而随着所考虑的以确定实体畴的不等式的数量的增加，以上概述的取得组态多面体顶点的步骤变得越来越不方便。因此我们需要寻找一种简单的方法。首先我们注意到，当每个自洽关系中的关

系式取等式时，该关系式就确定了多面体的一个面。在前面研究的情形中［例如，见方程(9-14)和(9-15)］，自洽关系式的数量比组态空间的维度多1，这样多面体就是由 $d+1$ 个面构成的。所以多面体必定是一个封闭的而且凸面的单体。一般地说，如果 d 是组态空间的维度，那么一个单体就是一个具有 $d+1$ 个面的多面体，这 d 个面的交点确定了一个顶点，因此一个单体就具有 $d+1$ 个顶点。顶点的坐标可以通过解 d 个方程得到，这 d 个方程组可以从全套的 $d+1$ 个方程中选择。这种简化来自于一个可得到这些坐标的非常方便的方法：Finel (1987) 能够表明，从这些方程解中得到的值与那些简单地用矩阵中每一列的元素除以相应的第一行的值所得到的数值是一样的。顶点的坐标就是紧随第一列的每一行中的元素，其中第一列总是包含1并且没有确定一个坐标。用方程(9-14)的矩阵完成这一步骤，我们可以直接得到列在表9-2中的坐标值。投影到子空间 (x_1, x_2) 意味着仅保留头两个坐标。这精确地确定了多边形 abfh，它在前面利用消元步骤也曾得到过。

•p. 513•

表9-2　图9-3所示顶点坐标

顶点	x_1	x_2	x_3
a	1	1	1
h	1/3	−1/3	−1
f	−1/3	−1/3	1
b	−1	1	−1

对方程(9-15)使用同样的步骤立即得出四维空间 $(x_1, \cdots, x_4)$ 中的组态多面体的坐标，见表9-3。图9-3中子空间 (x_1, x_2) 中的二维多边形的顶点 abcde 可以立即从表9-3中得到。

表9-3　图9-3所示组态多面体的顶点坐标

组态	相关函数				
	顶点	x_1	x_2	x_3	x_4
纯 A	a	1	1	1	1
$L1_2$ (A_3B)	e	1/2	0	−1/2	−1
$L1_0$ (AB)	d	0	−1/3	0	1
$L1_2$ (AB_3)	c	1/2	0	1/2	−1
Pure B	b	−1	1	−1	1

9.3.2 f.c.c.结构，第一和第二近邻交互作用

与前面遇到的情形相比，第一和第二近邻交互作用更适合用于真实合金的情形(Inden, 1979)。内能多包括了一项第二近邻交互作用。因此我们将最终对点相关函数及第一和第二近邻配对相关函数子空间中的实体畴感兴趣。实体畴中令人感兴趣的部分将是这个三维空间中的一个多面体。分析从图9-4中的八面体 $r=23456$ 开始，因为它包含了两种类型的交互作用，它被定义为一个基本的集团。对于这个集团，我们必须引入9个相关函数：

$$x_1=\langle\sigma_1\rangle \qquad x_6=\langle\sigma_2\sigma_3\sigma_4\sigma_7\rangle$$

$$x_2=\langle\sigma_2\sigma_5\rangle \qquad x_7=\langle\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_6\rangle$$

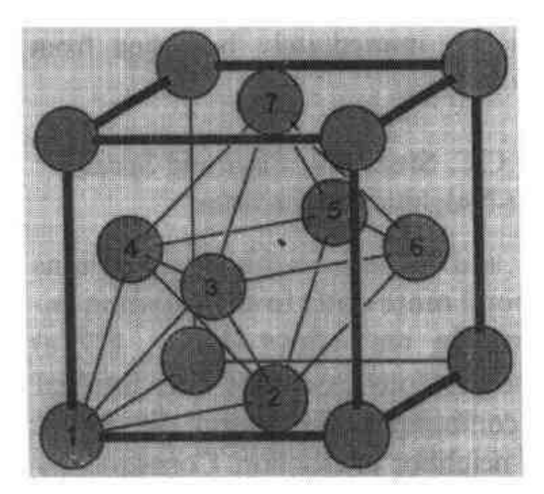


图9-4 面心立方单胞中的四面体和八面体集团

$$x_3=\langle\sigma_2\sigma_7\rangle \qquad x_8=\langle\sigma_2\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_7\rangle$$

$$x_4=\langle\sigma_2\sigma_3\sigma_4\rangle \qquad x_9=\langle\sigma_2\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_6\sigma_7\rangle$$

$$x_5=\langle\sigma_2\sigma_3\sigma_7\rangle$$

x_1再次与 x_A-x_B 相对应。这个实体畴将是一个9维空间（x_1，…，x_9）中的多面体，这个9维空间是由八面体集团中各种组态的自洽关系式确定的：

$$\begin{array}{l} ij\cdots k \\ \text{AAAAAA:} \\ \text{BAAAAA:} \\ \text{BBAAAA:} \\ \text{BAAAAB:} \\ \text{BBBAAA:} \\ \text{BBAAAB:} \\ \text{BBBAAB:} \\ \text{ABBBBA:} \\ \text{BBBBAB:} \\ \text{BBBBBB:} \end{array} \qquad \rho_{23\cdots7}^{ij\cdots k}=\begin{pmatrix} 1 & 6 & 12 & 3 & 8 & 12 & 12 & 3 & 6 & 1 \\ 1 & 4 & 4 & 1 & 0 & 0 & -4 & -1 & -4 & -1 \\ 1 & 2 & 0 & -1 & 0 & -4 & 0 & -1 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & -4 & 3 & -8 & 4 & -4 & 3 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -4 & 1 & 0 & 0 & 4 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & -2 & -4 & 3 & 8 & -4 & -4 & 3 & -2 & 1 \\ 1 & -2 & 0 & -1 & 0 & 4 & 0 & -1 & -2 & 1 \\ 1 & -4 & 4 & 1 & 0 & 0 & -4 & -1 & 4 & -1 \\ 1 & -6 & 12 & 3 & -8 & -12 & 12 & 3 & -6 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \\ x_9 \end{pmatrix}\geq 0$$

当取等式时，这10个方程确定了9维空间中的一个单体。通过求解从全套10个方程中选择的9个方程可以计算这个单体的顶点，也可以直接用 Finel 方法得到。

•p. 514•

我们考虑这个单体在子空间（x_1，x_2，x_3）中的投影。这个投影是从矩阵的2-4列中得到的，结果表示在图9-5中。证明是否所有顶点都对应于可能的原子排列是有必要的。例如，顶点（1/3，$-1/3$，1）并不对应于一个存在的状态，因为它是仅由 BAAAAB 型八面体建立的。在 f.c.c. 结构中这种状态在拓扑学上是不可能存在的。所以我们必须进一步考虑约束条件，例如那些前面分析过的从最近邻四面体中导出的约束条件。这样我们就可以使用前面的结果。前面在空间（x_1，x_2，x_3）中得到的实体畴将是建立在由图9-3（也可见图9-6）中阴影区域基础上的矩形棱柱。假如我们现在考虑由四面体和八面体施加的约束条件，我们将必须使两个多面体交截。图9-5和图9-6的交截结果表示在图9-7中，并且顶

点坐标在表9-4中给出。我们很容易看到这个多面体所有顶点都对应于存在的原子组态。因此，在具有第一和第二近邻交互作用的f.c.c.结构中，人们至少必须引入规则的四面体和八面体作为基本的集团。图9-7也说明了我们在前面的段落中所作的描述：如果我们把交互作用范围减少到最近邻交互作用，并且保持两个基本的集团，那么在空间（x_1，x_2）中被投影的实体畴并不会由于引入一个比四面体大的集团——八面体而改变。

•p. 515•

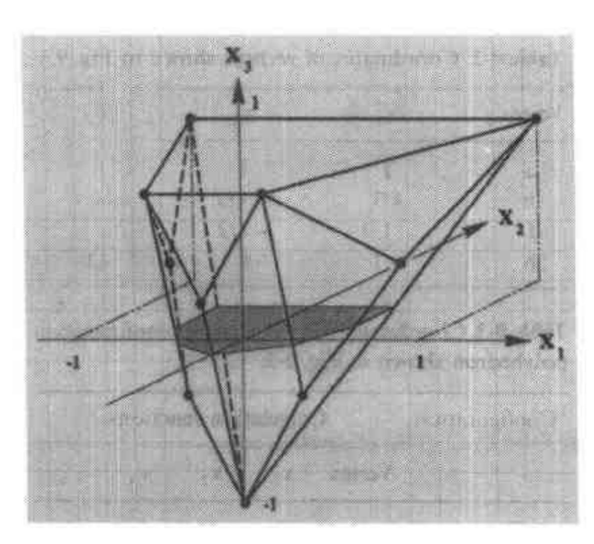


图9-5　一个$r=23456$的八面体集团的组态多面体在点相关函数及第一和第二近邻配对相关函数：$x_1=\langle\sigma_2\rangle$，$x_2=\langle\sigma_2\sigma_3\rangle$，$x_3=\langle\sigma_2\sigma_7\rangle$子空间中的投影。并非所有的顶点都对应一个存在的状态。阴影区域代表$x_3=0$的截面，即平面（x_1，x_2）。与图9-3作对照揭示出这个截面确定了一个更大的畴。这表明八面体并不施加与四面体集团同样的约束条件

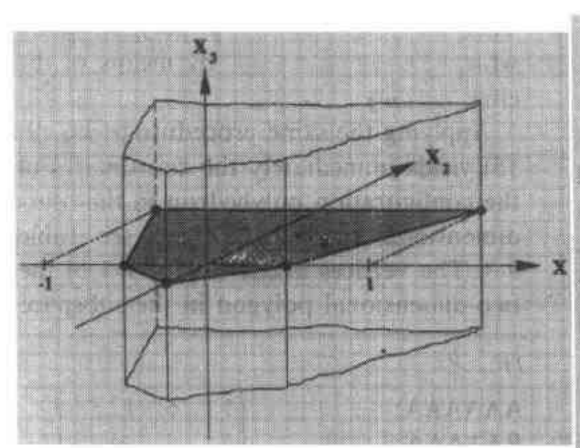


图9-6　空间（x_1，x_2，x_3）中一个第一近邻四面体集团1234（图9-4）的组态多面体。这个集团不包含第二近邻的配对。这样多面体是一个由图9-3中作为基集的实体畴所建立的一个矩形棱柱

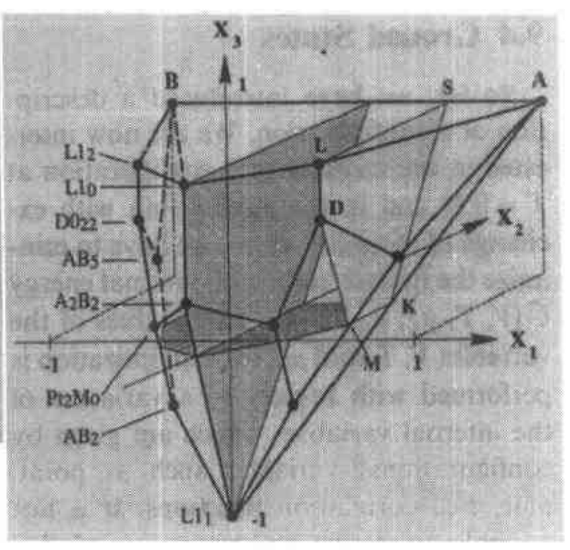


图9-7　与图9-4和图9-5中四面体和八面体对应的两个组态多面体的交截。这个多面体的所有顶点都对应于f.c.c.晶格中存在的组态。图中标出了相应的超结构，并根据化学计量比成分AB表示了对称性。垂直的截面代表一个固定合金组分的实体畴，这里组分为AB和A_3B

表9-4　图9-7所示组态多面体顶角的坐标

组态	相关函数		
	x_1	x_2	x_3
纯 A（A1）	1	1	1
A_5B，AB_5	±2/3	1/3	1/3
A_3B，AB_3（$L1_2$）	±1/2	0	1
A_3B，AB_3（$D0_{22}$）	±1/2	0	2/3
A_2B，AB_2（Pt_2Mo）	±1/3	−1/9	1/9
A_2B，AB_2	±1/3	0	−1/3
AB（L1）	0	−1/3	1
AB（L1）	0	0	1
A_2B_2	0	−1/3	1/3
纯 B（A1）	−1	1	1

9.3.3　b.c.c.结构，第一和第二近邻交互作用

由于非规则的四面体作为一个集团已包含了第一和第二近邻的距离，如图9-2所示，处理b.c.c.结构要比处理f.c.c.结构简单得多。用这个集团，我们必须引入变量 $x_1=\langle\sigma_1\rangle$，$x_2=\langle\sigma_1\sigma_3\rangle$，$x_3=\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$，$x_4=\langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle$，$x_5=\langle\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\rangle$。自洽关系为

$$
\begin{matrix} i & j & k & l \\ A & A & A & A: \\ B & A & A & A: \\ B & A & B & A: \\ B & B & A & A: \\ B & B & B & A: \\ B & B & B & B: \end{matrix}
\quad
\rho_{1234}^{ijkl}=\begin{pmatrix} 1 & 4 & 4 & 2 & 4 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & -2 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 4 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 0 & 0 & 2 & -1 \\ 1 & -2 & 4 & 2 & -4 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix}\geq 0
$$

当上式取为等式时，这些方程定义了5维组态空间中的一个单体。所有的顶点对应于存在的原子组态。它在子空间（x_1，x_2，x_3）中的投影定义了如图9-8所示的组态多面体。顶点坐标在表9-5中给出。

·p. 516·

表9-5　图9-8中所示的组态多面体的顶点坐标

组态	相关函数				
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
纯 A（A2）	1	1	1	1	1
A_3B，AB_3（$D0_3$）	±1/2	0	0	±1/2	−1
AB（B2）	0	−1	1	0	1
AB（B32）	0	0	1	0	1
纯 B（A2）	−1	1	1	−1	1

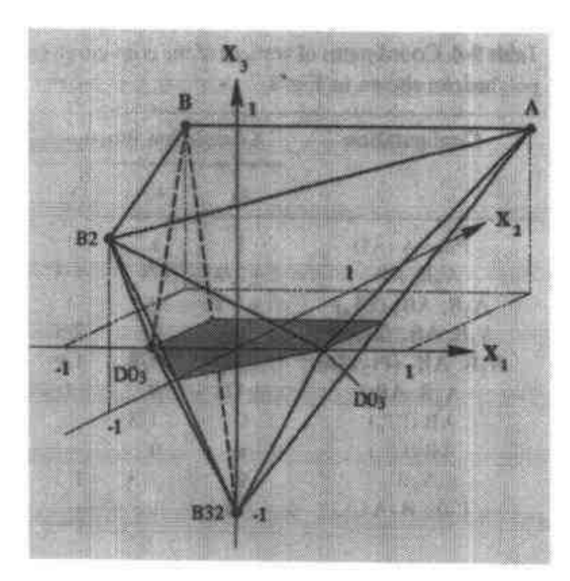


图9-8 对应于 f.c.c. 点阵（见图9-2）中 $r=1234$ 的非规则四面体的组态多面体分别在点相关函数和具有第一和第二近邻配对相关函数 $x_1=\langle\sigma_1\rangle=x_A-x_B$，$x_2=\langle\sigma_1\sigma_3\rangle$，$x_3=\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$ 子空间中的投影。所有的顶点对应于存在的有序的原子组态

9.4 基 态

至此，我们已介绍了组态的描述。现在我们对在 $T=0$K 时及原子交换处于平衡时的组态的稳定性感兴趣。为此我们需要求当变量 V、T 和 μ_i 取固定值时的内能 $\tilde{U}(V、T，\mu_A、\mu_B，\cdots)$ 的极小值。这种求极小值是对内部变量的变化来进行的．这些内部变量由诸如点相关函数，配对相关函数等的相关函数的组态变量给出。要推导一个作为化学势函数的内能的组态部分的表达式是不可能的。然而用简单的束缚能模型来估计正则内能却是可能的。这里不用化学势 μ_i，粒子数 N_i 是独立的变量。然后可得到下式 Legendre 变换形式的巨正则内能：

$$U:\ \tilde{U}=U+\sum_{i=1}^{k}\mu_i N_i$$

9.4.1 内能

在有序/无序问题中，我们考虑系统的体积不变，并且总内能的组态部分可隔离出来。最简单的方法就是假设一阶与高阶相邻层之间的交互作用。更精细的方法就是把这个能量分成几个部分（例如，无序溶液的能量和有序化能量），并且在量子力学的基础上计算这几个部分。有一种方法是“广义扰动方法(GPM)”(Gautier 等，1975；Ducastelle 和 Gautier，1976；Treglia 和 Ducastelle，1980；deFontaine，1984)；Gyooffy 和 Stocks (1983)；Gonis 等（1987，1989）；Connolly 和 Williams（1983）；Sluiter 和 Turchi（1989a，b）提出了一些其它方法。这些方法的目标是获得对于不同的基团来说能当作束缚能来处理的“有效”交互作用参数。例如，对于在位置 n 和 m 处的一对原子 i 和 j 配对能为 V_{ij}^{nm}，三点能量为 V_{ijk}^{nmq}，等等(Bieber，Gautier，1984a，b；Turchi 等，1983)。然而这些交互作用依赖于组分。

·p. 517·

既然考虑 $T=0\text{K}$ 的情况，我们无需考虑熵，并且 $\tilde{U}$ 的一般表达式可写成

$$\tilde{U}=\sum_{(nm)}\sum_{i,j}p_n^{(i)}p_m^{(j)}V_{ij}^{nm}+\sum_{(nmq)}\sum_{i,j,k}p_n^{(i)}p_m^{(j)}p_q^{(k)}V_{ijk}^{nmq}+\cdots+\sum_n\sum_i p_n^{(i)}\mu_i$$

求和需要对所有等价点及配对等进行。

Bieber 和 Gautier（1984a，b）已经表明，在 b.c.c. 和 f.c.c. 过渡金属合金中，主要的交互作用存在于第一和第二近邻壳层之间，然后是第三和第五近邻之间，最后是高阶的配对交互作用和多点交互作用。所以我们将限于处理配对交互作用。当然它们也许依赖于组分。由于这种依赖性仅对于特殊的系统才能给出，我们这里将不对组分依赖性作详细的处理。把所有的来自于位置 n，m 的具有相同距离 k 的能量贡献加到一起，我们得到下列内能结果：

$$\begin{aligned}\tilde{U}&=\sum_{\nu=1}^{L}\sum_{k}\left\{\frac{1}{2}z^{(k)}N^{(\nu)}\sum_{i,j}\langle p_\nu^{(i)}p_{\nu k}^{(j)}\rangle V_{ij}^{(k)}+N^{(\nu)}\cdot\sum_i\langle P_\nu^{(i)}\rangle\mu_i\right\}\\&=\frac{1}{2}\sum_k\sum_{i,j}V_{ij}^{(k)}\sum_{\nu=1}^{L}z_\nu^{(k)}N^{(\nu)}\rho_{\nu\nu_k}^{ij}+\sum_i\mu_i\sum_{\nu=1}^{L}N^{(\nu)}\rho_\nu^{(i)}\end{aligned}$$

式中 ν_k 定义了一个在被取作零点的亚点阵 ν 中任意位置的第 k 近邻壳层中的点，$z_\nu^{(k)}$ 是相应的坐标数。或者我们可以得到

$$\sum_{\nu=1}^{L}z^{(k)}N^{(\nu)}\rho_{\nu\nu_k}^{ij}=z^{(k)}N\rho_{0k}^{ij}$$

和

$$\sum_{\nu=1}^{L}N^{(\nu)}\rho_\nu^i=N\rho_0^{(i)}$$

式中位置0代表晶体中被当作零点的任意位置。所以内能为

$$\tilde{U}=\frac{1}{2}N\sum_k\sum_{ij}z^{(k)}V_{ij}^{(k)}\rho_{0k}^{ij}+N\sum_i\mu_i\rho_0^{(i)}\tag{9-16}$$

由于我们假设配对交互作用不依赖于位置，而且能量仅依赖于不同近邻壳层中配对交互作用的总数量，这个表达式仅包含全同的配对概率。因此我们根据能量原理区分 lro 与 sro 是不可能的。实际上 lro 来自于一个拓扑约束条件。如果异种键的数量超出一个临界值，我们就不再可能利用保持所有点的等价性的约束条件把这些不同的键都安置在一个点上。

为简单起见，我们把进一步的讨论限于二元合金。这种情形可以非常详细地加以说明，而且这种充分的普适性足以一直扩展到处理多元系统而不会出现新问题。

在方程（9-16）中，没有说明参考状态。我们针对象合金那样在相同的晶体结构中纯组元的力学混合情况来考虑能量的变化，并且从方程（9-16）得到如下的表达式：

·p. 518·

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{U}=\tilde{U}-\frac{1}{2}N\sum_k z^{(k)}(x_AV_{AA}^{(k)}+x_BV_{BB}^{(k)})-N\sum_{i=A,B}\mu^0\rho_0^{(i)}=\frac{N}{2}(\Delta\mu_A+\Delta\mu_B)\\+\frac{N}{2}(\Delta\mu_A-\Delta\mu_B)\langle\sigma_0\rangle-\frac{N}{8}\sum_k z^{(k)}W^{(k)}+\frac{N}{8}\sum_k z^{(k)}W^{(k)}\langle\sigma_0\sigma_k\rangle\end{aligned}\tag{9-17}$$

式中 $\Delta\mu_i=\mu_i-\mu_i^0$ 和 $W^{(k)}=-2V_{AB}^{(k)}+V_{AA}^{(k)}+V_{BB}^{(k)}$ 被称为交换能参数。对于第 k 壳层的一个有序化趋势 $W^{(K)}$ 取正值，而对于一个分离趋势 $W^{(K)}$ 取负值。在有序/无序问题中人们通常对系统的尺度不感兴趣，因此我们可以处理量值 $\Delta\tilde{U}/N$。假如我们使温度和压强不变，而

且仅考虑平衡态，那么独立的化学势的数量就减少到1。为方便起见我们通常取 $\Delta\mu_A+\Delta\mu_B=0$ 并且定义一个有效化学势 $\mu^*=\frac{1}{2}(\Delta\mu_A-\Delta\mu_B)$。

求基态与求 $\tilde{E}$ 的极小值是等价的，这里 $\tilde{E}$ 被定义为仅取决于组态变量的内能部分：

$$\tilde{E}=\frac{\Delta\tilde{U}}{N}+\frac{1}{8}\sum_k z^{(k)}W^{(k)}=\sum_{s=1}^{k+1}x_s\Phi_s \tag{9-18}$$

式中 $x_s=\langle\sigma_0\rangle,\ \langle\sigma_0\sigma_1\rangle,\ \cdots,\ \langle\sigma_0\sigma_k\rangle$；$\Phi_s=\mu^*,\ \frac{1}{8}z^{(1)}W^{(1)},\ \cdots,\ \frac{1}{8}z^{(k)}W^{(k)}$

9.4.2 基态能量

方程（9-18）表示了能量 $\tilde{E}$ 对组态变量 x_s 的依赖关系，那就是说，对由 $x_1=\langle\sigma_0\rangle=x_A-x_B$ 表示的组分的依赖关系，和对由 $x_2, x_3\cdots$ 表示的配对相关函数的依赖关系。在各种可能的状态中也存在那些具有最低能量 $\tilde{E}_{min}$ 的状态。这些状态通过对方程（9-18）进行几何解释来决定。

首先方程（9-18）是一个线性关系。这意味着那些满足方程（9-18）的所有 x_i 值在组态空间中决定了一个（超）平面。现在可以知道能量 $\tilde{E}$ 正比于这个超平面与原点的距离。

为了对此进行描述，我们可以引入矢量 $\boldsymbol{x}=(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_{k+1})$ 和一个单位矢量 $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{\Phi}/|\boldsymbol{\Phi}|=|\boldsymbol{\Phi}|^{-1}(\mu^*,\ z^{(1)}W^{(1)}/8,\ \cdots,\ z^{(k)}W^{(k)}/8)$，这样方程（9-18）可以写成

$$(\boldsymbol{x}|\boldsymbol{n})=\frac{\tilde{E}}{|\boldsymbol{\Phi}|}=d \tag{9-19}$$

式中 d 是超平面与原点的距离。这个距离取正值还是负值依赖于两个矢量 $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{x}$ 的方向。因子 $|\boldsymbol{\Phi}|$ 仅取决于化学势，交换能及坐标数，那就是说，它决定了我们所考虑的合金。假如我们改变化学势（它控制组分）或者能量参数，那么 $\boldsymbol{n}$ 的方向就会改变（除非我们用一个共同因子改变所有组元），d 值也会改变。

另一方面，假如我们考虑一个给定的合金，那意味着我们保持矢量 $\boldsymbol{\Phi}$ 不变而改变 $\boldsymbol{x}$ 的值，那么法线矢量 $\boldsymbol{n}$ 就不会改变。这意味着此时所有 $\tilde{E}$ 相同的平面互相平行，并且可以立即从方程（9-19）中得出，$\tilde{E}$ 的极值必须对应于 x 的极值。由于对应于现在选择 $\tau=\pm1$ 原点处于实体畴之内，E_{min} 就一定是负值。这样对于一个已知的合金（也就是说，对一已知的 $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{\Phi}/|\boldsymbol{\Phi}|$）求基态就是求 $\boldsymbol{x}$ 的值，该 $\boldsymbol{x}$ 值产生了 d 的离原点最远的负值。假如我们回忆起实体畴是一个封闭的多面体，那么基态一定对应于多面体的顶点。现在就可以用前面几节中已考虑过的一些例子来说明。

·p. 519·

9.4.3 f.c.c. 结构，第一近邻交互作用

在 f.c.c. 结构中考虑第一近邻交互作用，能量 $\tilde{E}$ 仅取决于组分参量 $x_1=x_A-x_B$，和一个组态参数-最近邻配对相关函数 $x_2=\langle\sigma_0\sigma_1\rangle=1-4\rho_{01}^{AB}$（见方程（9-7）），式中位置1是离中心位置0的一个最近邻点，所以图9-3中的实体畴与这种情形有关。从下面的讨论中可以得出这样的结论，基态是由图9-3中的顶点给出的（也就是说，纯组元 A，纯组元 B，具有组分 A_3B 和 AB_3 的 $L1_2$ 及具有组分 AB 的 $L1_0$）。图9-9用一些例子说明了这一点。

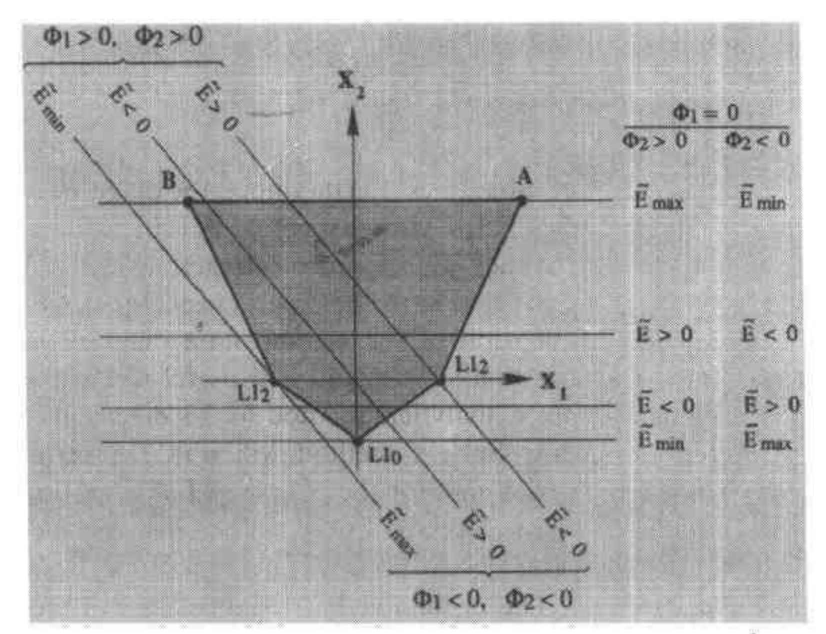


图9-9　在 f.c.c. 点阵和最近邻交互作用情形中对于已知的一套数值 $\Phi_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\mu_A-\mu_B)$ 和 $\Phi_2=\frac{3}{4}W^{(1)}$ 的巨正则能量的等能线。组态多面体就是图9-3中的组态多面体。能量极值对应于穿过多面体顶点的那些直线。取决于 Φ_1 和 Φ_2 的符号通过一个顶点的直线对应于一个极小值或一个极大值。这样顶点就决定了基态。对于特定值的直线与多面体的边重合。对应于这些值的基态是简并的

如果 $\Phi_1=\mu^*/|\boldsymbol{\Phi}|=0$，那么矢量 $\boldsymbol{\Phi}=(0,\Phi_2)$，因此 $\boldsymbol{n}$ 平行或反平行于 x_2 轴，那要看 $\Phi_2=\frac{12}{8}W^{(1)}$ 的符号；$\tilde{E}$ 的等能线就平行于 x_1 轴。这也可以从方程（9-19）看出来。该方程简化为

$$\Phi_2x_2=\tilde{E}$$

这些直线表示在图9-9中。如果我们考虑一个具有有序化趋势的合金（$W^{(1)}>0\Leftrightarrow\Phi_2>0$），对于绝对值最大的负 x_2 值 $x_2=-1/3$，$\tilde{E}$ 达到极小值 $\tilde{E}_{min}$。这个点对应于 $L1_0$ 结构 AB。如果我们考虑一个有分离趋势的合金（$W^{(1)}<0\Leftrightarrow\Phi_2<0$），对最大的正 x_2 值 $x_2=1$，$\tilde{E}$ 取最小值 $\tilde{E}_{min}$。此时直线 $\tilde{E}=\tilde{E}_{min}$ 与组态多面体的一条边重合。这条直线联结了对应于纯组元 A 和纯组元 B 的两个顶点。基态是简并的：它可以是纯组元 A 和纯组元 B 以任何比例并置，或任何其它的 A 与 B 的排列，这种排列在 $N\to\infty$ 时不形成 A—B 键（例如，二维的边界常数）。

·p. 520·

其次，我们可以考虑 $\Phi_2=\frac{12}{8}W^{(1)}=0$ 的情形，它对应于一个理想解。此时因为 $\boldsymbol{n}$ 平行 x_1 轴，等能线 $\tilde{E}=C$（常数）平行于 x_2 轴，现在方程（9-19）可以简化为

$$\Phi_1x_1=\tilde{E}$$

对于一个正的 $\Phi_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\Delta\mu_A-\Delta\mu_B)$ 值，当 $x_1=(x_A-x_B)=-1$ 时，也就是说，对应于纯组元 B，$\tilde{E}$ 取绝对值最大的负值，对于一个负的对应纯组元 A 的 Φ_1 值，E 也取绝

对值最大的负值。

对于矢量$\boldsymbol{\Phi}$的任意方向都可以重复以上概述的步骤，见图9-9。只要$\tilde{E}$的等能线穿过多面体的一个顶点，唯一的基态就被确定了。如果这些等能线与多面体的边重合，基态就是简并的。该基态可以是相应于定义多面体边的两个顶点的两种状态的任意混合。前面已经提到，由于在这些简并情形下，系统总的组分并没有被一个已知的化学势值确定下来，那么组分不同的两种状态的比例就没有确定下来。然而我们可以说，基态是两相的。

最后，我们可以确定一个所谓的基态图，如9-10所示。值得一提的是，单相区域是由从原点出发的直线限制的平面(Φ_1,Φ_2)内的扇形。这样知道这些线的方向就足够了。此外，基态图关于$\Phi=0$是对称的。

就如下一段落将要讨论的那样，当包含更高阶交互作用时，基态图的决定就没有那么简单了。这时用一个更具分析作用的方法是有效的。现在我们就介绍这种方法。为便于说明，我们就把它运用到目前的简单例子中。

基态图显示了对于一个已知的稳定态，Φ_1和Φ_2的取值范围，例如$L1_0$态。我们对方程(9-18)的说明与对方程(9-19)的说明相反：如果已知组态空间中的一个顶点，例如对应于$L1_0$的顶点$x_V=(-1/3,0)$，我们可以定义一个单位矢量$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{x}_v/|\boldsymbol{x}_v|$。这样方程(9-18)可重新写为

·p. 521·

$$(\boldsymbol{\Phi}\,|\boldsymbol{n}^*)=\tilde{E}/|\boldsymbol{x}_v|=d^* \qquad (9\text{-}20)$$

用一个类似于方程(9-19)使用的方法，我们把方程(9-20)解释为空间(Φ_1，Φ_2)中一条与原点距离为$d^*=\tilde{E}/|\boldsymbol{x}_v|$的直线方程。如果我们使$\tilde{E}$的值不变，那么所有满足方程(9-20)的矢量$\boldsymbol{\Phi}$必须终止在法线为$n^*$并且与原点距离为$d^*$的直线上。图9-10中表示了$\tilde{E}=-1$(能量单位)的结果。图9-10表明满足方程(9-20)的矢量描述了一个多面体。这个多面体的顶点坐标在表9-6中给出。这个多面体对组态多面体来说是双重多面体(Finel，1987)，并且空间(Φ_1，Φ_2)被称为双重空间。双重多面体的每个面对应于正交空间(x_1，x_2)中组态多面体的每一个顶点。与多面体同一个面相交的所有矢量$\boldsymbol{\Phi}$确定了那些显示具有由组态多面体有关顶点给出的相同基态的合金。如果我们改变$\tilde{E}$，那么多面体就会分别收缩或膨胀，并且双重多面体的顶点沿那些定义图9-10中两相态的直线移动。很容易证明这些直线与图9-3中组态多面体的面垂直。

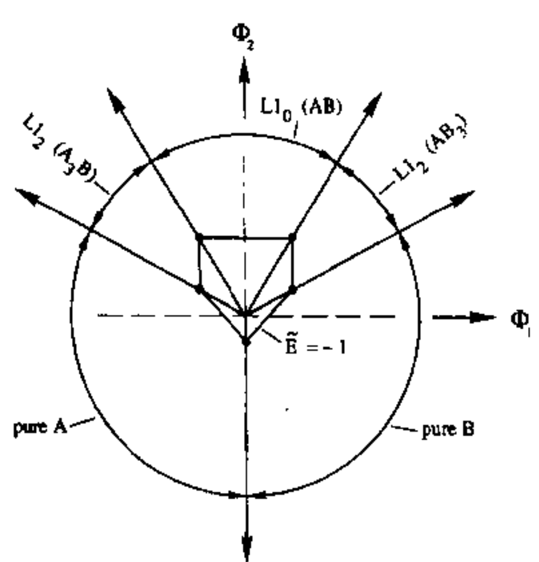


图9-10 具有最近邻交互作用的f.c.c.点阵的基态图和双重多面体(对应于图9-9)。坐标轴为$\Phi_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\mu_A-\mu_B)$，$\Phi_2=\frac{3}{4}W^{(1)}$。实线为矢径，该矢径把平面再分为具有确定基态的区域。这些矢量的方向是由对应于图9-3的双重多面体的顶点所确定。它对应于某个固定的能量值，这里$\tilde{E}=-1$(能量单位)，并且可以从方程(9-20)得到的。双重多面体已包含了有关基态图的完整信息。对于对应于这些直线的Φ_1，Φ_2值基态是简并的

这些结果可以直接推广到更高维度的情

形。一个由方程（9-20）确定的双重多面体以如下方式与正组态多面体关联：那就是说正多面体的每个顶点对应于双重多面体的一个面，反之亦然。为了得到双重多面体的顶点，我们必须同时面对很多的定义超平面所需的正多面体顶点的数量解方程（9-20）。三维应用将在下面两个段落中说明。

9.4.4 f.c.c.结构，第一和第二近邻交互作用

在f.c.c.结构中考虑第一和第二近邻交互作用，能量 $\tilde{E}$ 依赖于不止一个组态参数，第二近邻的配对相关函数 $x_3=\langle\sigma_0\sigma_2\rangle=1-4\rho_{02}^{AB}$［见方程（9-7）］。有关的实体畴见图9-7所示。我们还可以按前面的方式进行讨论。

首先考虑 $\Phi_3=\frac{12}{8}W^{(2)}=0$。此时对应于等能面 $\tilde{E}$ 的法线矢量 $\boldsymbol{n}$ 垂直于 x_3轴。假如我们考虑在第一壳层中具有有序化的合金，$\Phi_2=\frac{12}{8}W^{(1)}>0$，那么 $\boldsymbol{n}$ 只能在半空间 $x_2>0$中取向，并且相应于 $\tilde{E}_{\min}$的平面是那些穿过下列顶点，并取决于 $x_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\Delta\mu_A-\Delta\mu_B)$ 的值的平面：纯组元A的顶点，具有组分 A_3B 或 AB_3的 $L1_2$的顶点，具有组分AB的 $L1_0$的顶点及纯组元B的顶点。这与9.4.3节（见图9-10）中得到的结果是一致的。然而从图9-7可以推导出另外的结果：等能面除了穿过 $L1_0$和 A_2B_2的顶点外同时穿过相应于结构 $D0_{22}$和 $L1_2$（对应于 A_3B 或 AB_3）的顶点。在这些情形中基态是简并的。

·p.522·

完整的基态图可通过求出与图9-7中的实体畴有关的双重多面体得出。图9-11表示了这种多面体。所有的指向（或穿过）双重多面体一个已知面的矢量 $\boldsymbol{\Phi}$ 确定了具有同种基态的合金，这种基态是由组态多面体的相应顶点决定的。基态图把双重空间分成由原点出发止于面边界线的矢量形成的（超）锥。每个锥确定了一个基态。由于绘图的限制，这些锥没有表示在图9-11中，但是在双重多面体的每个面上对基态都作了标志。表9-6给出了双

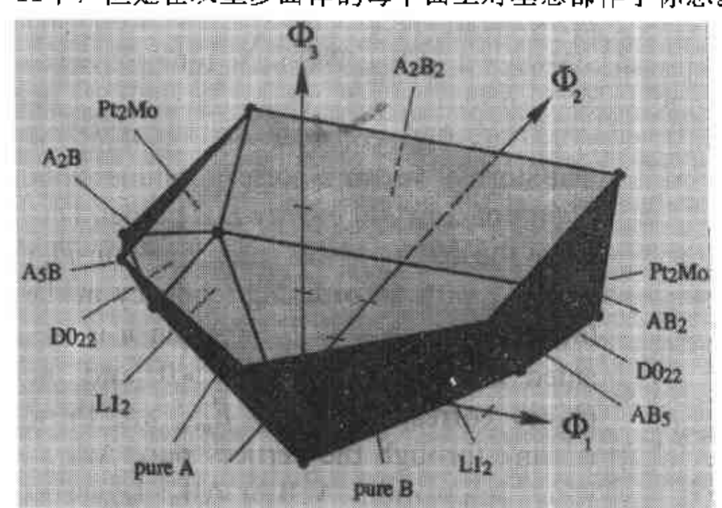


图9-11 具有第一和第二近邻交互作用的f.c.c.点阵的双重多面体（对应于图9-7）。坐标轴为 $\Phi_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\mu_A-\mu_B)$，$\Phi_2=\frac{3}{4}W^{(1)}$，$\Phi_3=\frac{3}{4}W^{(2)}$。双重多面体确定了基态图并对应于一个常数能量值 $\tilde{E}=-1$（能量单位）。所有指向同一个面的径向矢量对应于标志于每个面上的相同的基态，最上面的 $L1_1$除外。与多面体的每个面的边界线重合的矢量对应于简并的基态

重多面体顶点的坐标。当 $\tilde{E}_{min}=-1$时，把表9-3中的顶点坐标带进方程（9-20），这样我们得到了双重多面体顶点的坐标。

9.4.5 b.c.c.结构，第一和第二近邻交互作用

在 f.c.c.结构的第一和第二近邻交互作用中，能量 $\tilde{E}$ 取决于与前面讨论的例子中相同的变量（x_1，x_2，x_3），并且有关的实体畴表示在图9-8中。现在我们可以通过解取 $\tilde{E}=-1$时的方程（9-20），并且使用9.4中的顶点坐标构造双重多面体。表9-6中给出了双重多面体顶点的坐标，并且图9-12表示了双重多面体。

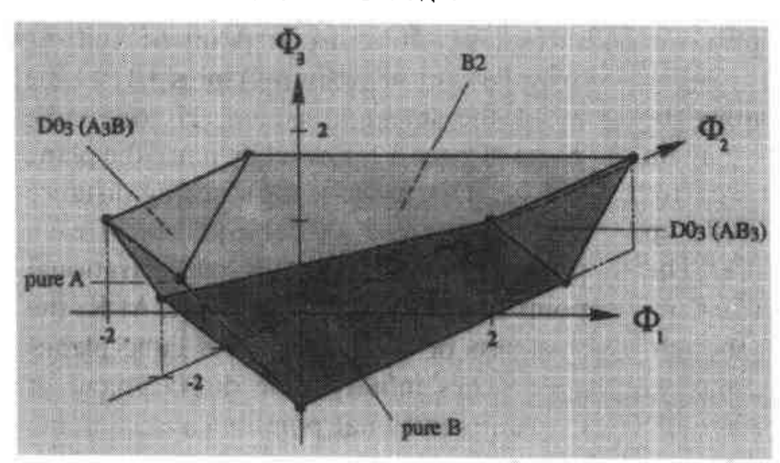


图9-12 对应于具有第一和第二近邻交互作用的b.c.c.晶格的双重多面体（对应于图9-8）。坐标轴为 $\Phi_1=\mu^*=\frac{1}{2}(\mu_A-\mu_B)$，$\Phi_2=W^{(1)}$，$\Phi_3=\frac{3}{4}W^{(2)}$。双重多面体确定了基态图，并与一常数能量$\tilde{E}=-1$（能量单位）相对应。所有指向同一个面的径向矢量都对应于相同的基态，除了对应于顶部的B32外，对应于每一个面的基态都在图中作了标记。

表9-6 图9-10、9-11和9-12所示双重多面体顶点坐标

f.c.c. 四面体近似		f.c.c. 四面体-八面体近似			b.c.c. 四面体近似		
Φ_1	Φ_2	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_1	Φ_2	Φ_3
2	1	±2	1	0	0	0	−1
2	3	±2	3	0	±2	1	0
−2	3	±18/7	12/7	3/7	±2	2	1
−2	1	±2	0	1	±2	0	1
0	−1	±2	4	1	0	−2	1
		0	−2	1			
		0	0	−1			

9.4.6 给定组分时的能量极小值

•p. 523•

从冶金学的角度来看，把一个系统的组分作为独立变量似乎更自然一些，组分不同于化学势，我们可以控制。然而这种方法是行不通的。当然我们可以通过取适量的纯的物质来控制系统整体的组分，封闭系统防止发生物质交换，并产生某种组态（例如，通过

热处理)。假如我们在一已知的温度下使系统处于平衡状态，那么系统就会通过内部反应达到能量极小值。这些反应可以是有序原子排列的形成（同质的单相态）或者是异质微结构的形成。在后一种情况下，除了组态变量外我们必须引入新的变量（例如，生成相的体积）以描述这些反应的进展。在平衡时，这些反应的驱动力必须为零，那就是说，所有反应产物的化学势必须相同。既然所有的组分固定，那么所出现的相的数量也是不变的。这不同于巨正则处理。此时能量由正则能 E 给出，而 E 的表达式为

$$E=\breve{E}-x_1\Phi_1=\sum_{s=2}^{k+1}x_s\Phi_s \tag{9-21}$$

除了变量的数量少了一个外，这个方程与方程（9-18）类似。我们可以象前面那样作几何学考虑。在图9-7中，对应于组分 $x_1=x_A-x_B=0$和0.5（AB 和 A_3B）的两截面表示为阴影区域。既然在这个例子中我们仅限于讨论二维截面，等能轨迹是直线，并且能量极小值对应于穿过多面体顶点的直线。我们将详细考虑 $x_1=0.5$的情形，并且必须考虑图9-7中的多面体 SLDMK。

对应于 L 和 D（$L1_2$和 $D0_{22}$）的态是基态，因为它们是组态多面体的顶点。在此图中 S 不是一个顶点，但位于联结纯组元 A 和纯组元 B 的对应状态的顶点的直线上。这个直线对应于不包含任何 A—B 配对的组态。除了按比例 A_3B 放到一起的纯组元 A 和纯组元 B 没有其它可能的组态。当然必须形成的二维界面包含 A—B 配对。然而在热力学极限 $N\to\infty$时，有关的这些配对的数量趋于0，可以忽略。

·p. 524·

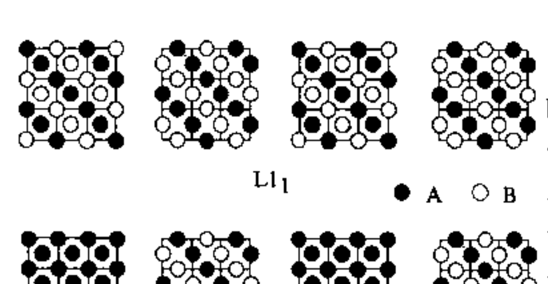


图9-13 在超结构 $L1_1$（AB）和 Amm2（A_3B）的4个从属的面（001）上的原子分布

K 点位于联结对应纯组元 A 的顶点和 $L1_1$(AB)顶点的直线上。这里两个限定的相又能以适当的比例组合到一起在 K 点建立一个两相组态。尽管另外一个同质排列形成的可能性需要证明，但是K 不是图9-7中组态多面体的一个顶点。因此额外的组态不能在由八面体和四面体的集团产生的组态空间中表征。

M 点位于联结 A_2B 和 A_5B 所对应的顶点的直线上。因此，首先两个限定相的混合归因于这个 M 点。但是这里也存在一个同质的组态，这个结构在附录中被分类为 Amm2，它已在对固定组分进行的 Monte Carlo 模拟中被观察到（Gahn，1982)。这个结构是由交替的立方面构成的。这个立方面或被纯组元 A 占据，或被以等量的 A 和 B 组元以等同于在 $L1_1$结构中的立方面排列所占据（见图9-13)。观察这种在 M 点的 Amm2结构和在 K 点的排列方式［纯组元 A 加 $L1_1$（AB)］之间的结构关系是有趣的：在 M 点的堆积顺序是一个纯组元 A 的立方面后面紧跟一个 $L1_1$的立方面。假如我们增加堆积间距（也就是说每个相的立方面的数量），相应的组态点从 M 向 K 移动。在 K 点每个立方面的堆积厚度趋于无穷。组态点的位移是由跨越两个结构单元的界面的 AB 配对数量的下降引起的。

9.4.7 长程序态的正则能

不施加一个已知的组分作为条件，我们也可以代之以有序状态（例如，最完整的 lro），并且计算这些状态的作为组分函数的正则能量。在同质性约束条件下这些状态是最稳定的。我们考虑把具有最近邻交互作用的 f.c.c. 结构和具有第一和第二近邻交互作用的 b.c.c. 结构作为简单的例子。表9-1中给出了最完整的 lro 态（偏离化学计量比组分）的点概率。根据这些概率，它们处于最完整的 lro 态的不同超结构的相关函数的数值可以直接用方程(9-5)推导出来。对于 b.c.c. 结构表9-7给出了这些数值。把这些数值代进正则能量的表达式中：

$$\Delta U=\Delta\widetilde{U}-Nx_1\Phi_1=-\frac{N}{8}[8W^{(1)}+6W^{(2)}]+\frac{N}{4}W^{(1)}[\langle\sigma_1\sigma_3\rangle+\langle\sigma_1\sigma_4\rangle$$
$$+\langle\sigma_2\sigma_3\rangle+\langle\sigma_2\sigma_4\rangle]+\frac{3N}{8}W^{(2)}[\langle\sigma_1\sigma_2\rangle+\langle\sigma_3\sigma_4\rangle] \tag{9-22}$$

·p. 525·

表9-7 b.c.c. 超结构处于它的最完整的 lro 态时的相关函数的数值

	B2 ($x_B\leqq 0.5$)	$D0_3$ ($x_B\leqq 0.25$)	$D0_3$ ($0.25\leqq x_B\geqq 0.5$)	B32 ($x_B\leqq 0.5$)
$\langle\sigma_1\rangle$	1	1	1	1
$\langle\sigma_2\rangle$	1	1	1	$1-4x_B$
$\langle\sigma_3\rangle$	$1-4x_B$	1	$3-8x_B$	1
$\langle\sigma_4\rangle$	$1-4x_B$	$1-8x_B$	-1	$1-4x_B$
$\langle\sigma_1\sigma_3\rangle$	$1-4x_B$	1	$3-8x_B$	1
$\langle\sigma_1\sigma_4\rangle$	$1-4x_B$	$1-8x_B$	-1	$1-4x_B$
$\langle\sigma_2\sigma_3\rangle$	$1-4x_B$	1	$3-8x_B$	$1-4x_B$
$\langle\sigma_2\sigma_4\rangle$	$1-4x_B$	$1-8x_B$	-1	$(1-4x_B)^2$
$\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$	1	1	1	$1-4x_B$
$\langle\sigma_3\sigma_4\rangle$	$(1-4x_B)^2$	$1-8x_B$	$-(3-8x_B)$	$1-4x_B$

得到各种 lro 相的形成能。这些表达式可以用来从实验数据推导交换能 $W^{(K)}$ 的估计值(Inden，1975a，b；1977a，b)。图9-14 (a)，(b) 表示了对应于两种特定选择的交换能的 b.c.c. 结构的形成能。在图9-14a 中我们可以看出，对于交换能比 $W^{(2)}/W^{(1)}=0.5$，也就是说偏离化学计量比的 $D0_3$，最稳定的 lro 相的正则能量也是一个多面体。这意味着所有在各种组分时都能形成的同质有序态是具有两相混合 A＋$D0_3$和 $D0_3$＋B_2的简并态。这不同于图9-14b 中 $W^{(2)}/W^{(1)}=-1$的情形。最稳定的 lro 态，偏离化学计量比的 B_2的正则能量是一个凹形曲线。此时最稳定的态是两相的混合 A＋B_2。正则能量给了我们一个启示：基态是否两相的，或者是否一个具有同质相状态的简并态。f.c.c. lro 态结构 $L1_2$和 $L1_0$的正则能量可以用一个类似的方法推导出来。对应于 $W^{(2)}/W^{(1)}=-1$时的结果见图9-14 (c)。这里可以又一次发现，最稳定的 lro 相的正则能量是凹形曲线，并且基态仅是两相的混合，A＋$L1_2$和 $L1_2$＋$L1_0$。

·p. 526·

9.4.8 有关文献

Kanamori (1966)，Richards 和 Cahn (1971)，Allen 和 Cahn (1972，1973)，de Ridder

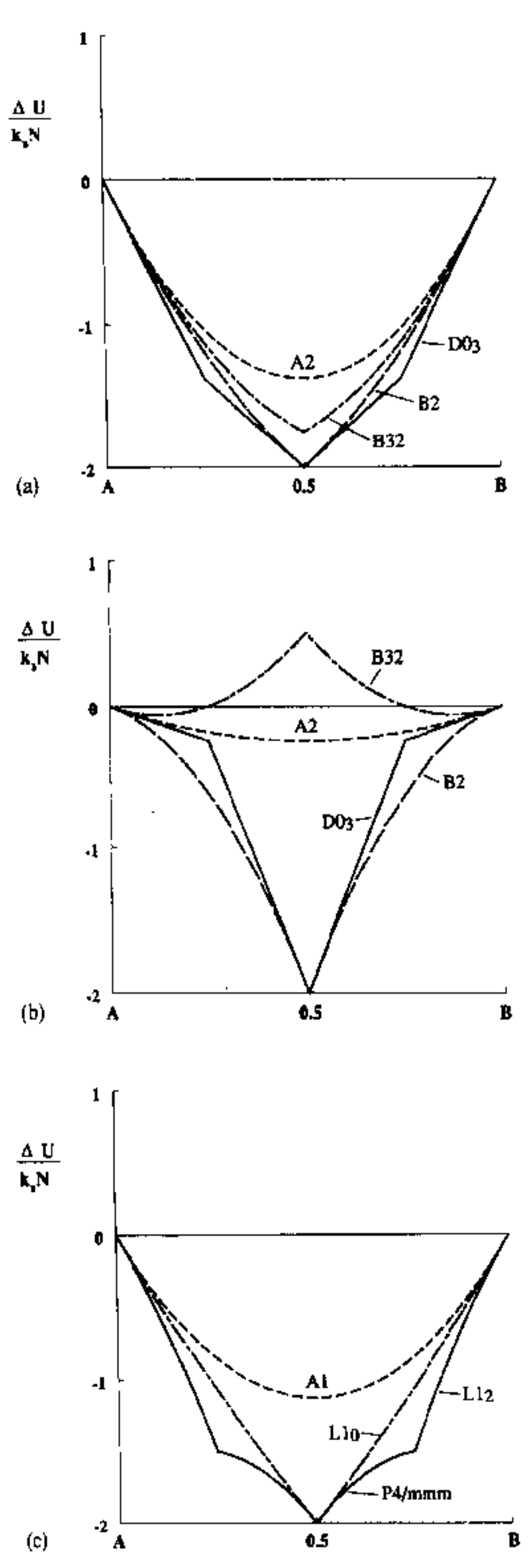


图9.14 对于不变的交换能值，不同的 b.c.c. 和 f.c.c. 长程有序结构作为组分函数的正则能：(a) b.c.c.，第一和第二近邻壳层间的有序化趋势：$W^{(1)}=2W^{(2)}>0$；(b) b.c.c.，第一近邻层壳间有序化趋势和第二近邻壳层间的分离趋势；$W^{(1)}=-W^{(2)}\geq 0$；(c) f.c.c. 第一近邻壳层间有序化趋势：$W^{(1)}>0$，$W^{(2)}>0$

等（1980）对具有第一和第二近邻交互作用的 f.c.c. 和 b.c.c. 合金的基态进行了分析。Cahn 和 Kikuchi（1979），Sanchez 和 de Fontaine（1981）引入了多点交互作用。Kanamori 和 Kakahashi（1973）确定了一直算到第四近邻交互作用 f.c.c. 点阵的基态。Kanamori（1979），Finel 和 Ducastelle（1984），及 Finel（1984，1987）处理了第五近邻交互作用。Crusius 和 Inden（1987）根据已知的二维六角点阵一直考虑到第三近邻交互作用（Kudo 和 Katsura，1976；Kanamori，1984）推导出了具有各向异性交互作用的六角晶格的基态。

9.5 有限温度下的相平衡

两种求解有限温度下的相平衡方法被证明是最有效的：Kikuchi 引入的（1950，1951）集团变量法（CVM）和 Monte Carlo 模拟（MC）技术（Binder，第3章，1979，1986，Binder 和 Stauffer，1984；Mouritsen，1984；Binder 和 Heermann，1988）。CVM 方法以对组态熵 S 的分析计算为基础。当体积和温度不变时平衡态可以对不变组分的 Helmholtz 自由能求极小值得到

$$F(V,T,N_i)=U-TS$$

或者对于具有原子交换时平衡态，就是对于已知的化学势值时，可以通过正则势能的极小值求得

$$\Omega(V,T,\mu_i)=U-TS-\sum_i \mu_i N_i$$

MC 方法模拟了一个计算机晶体中的组态。在一个已知的温度和不变的化学势下，晶体的原子以某个概率与一个原子库发生交换，这个概率是以这种方式定义的：当原子取代达到一足够的数量之后，平衡态就形成了。在固定组分的情况下，原子成对地选出，并根据相同概率进行相互交换。这种方法得到了平衡组态但并非热力学函数。另一方面，人们可以得到关于原子组态的完整和详细的信息，远距离间的关联，以及唯一由计算机晶体的尺度所施加的限制。在这一节中两种方法都将被使用。

9.5.1 集团变量法

在 CVM 中，熵是根据 $S=k_B\ln W$ 来估算的，式中 W 是对于已知的相关函数值所能形成的原子排列的数目。CVM 通过仅考虑到基本集团尺度的关联发展了一种 W 的近似表达式。因此，基本集团被看作是互不关联的，独立的种类。熵计算的第一步就是把 W 写成这种基本原子团可能的排列数目：

·p.527·

$$W=\frac{N_\alpha!}{\prod_\sigma [N_\alpha(\sigma)]!}=\{\alpha\}_{N_\alpha} \qquad (9\text{-}23)$$

式中，N_α 是一个具有 N 个点系统的 α 集团的总数，N_α（σ）是一个标记为 σ 的已知组态的 α 集团的数量。$\{\alpha\}_{N_\alpha}$ 项是为以后缩写使用的一个简短标记。比例 N_α（σ）/N_α 将由 $\rho_\alpha^{(\sigma)}$ 表示。

方程（9-23）过分估计了集团排列的数量：由于它们必须与它们的重叠单元保持协调，两个重叠的 α 集团不能被独立地置换。如果我们观察方程（9-23）的高温极限 $W_\infty=\{1\}_{\alpha N_\alpha}$

这就变得很明显，然而 W 极限的确切的表达式是由 N 个点的组态变量给出的：$W_\alpha=\{1\}_N$。因此，为了得到正确的高温极限我们必须作一个修正。对点的修正应该对应于广义的准化学近似（Yang，1945；Yang 和 Li，1947）。基于几何考虑，Kikuchi（1950，1951）以这种方式引入了一个修正：高温极限的获得不单适用于点集团，也适用于所有的 α 集团。短时间之后，Barker（1953）通过更多的数学处理获得了同样的结果。直到现在，大量不同熵公式的提出显示了人们对此有持续的兴趣，例如，Hijmans 和 de Boer（1955），Burley（1972），Sanchez 和 de Fontaine（1978），Gratias，Sanchez，de Fontaine（1982）和 Finel（1987）。对集团近似体系的讨论见 Schlijper（1983，1984，1985）的文章。

根据 Barker 理论，我们把 m_α 定义为每个点 α 集团的数量：$N_\alpha=m_\alpha N$。然后我们可以写出（用 Stirling 近似）

$$\{\alpha\}_{N_\alpha}=\frac{(m_\alpha N)!}{\prod_\sigma(\rho_\alpha^{(\sigma)}m_\alpha N)!}=\frac{(N!)^{m_\alpha}}{\prod_\sigma((\rho_\alpha^{(\sigma)}N)!)^{m_\alpha}}=(\{\alpha\}_N)^{m_\alpha}$$

现在我们打算以第一亚集团 $\alpha-1$ 对重叠作出修正，第一亚集团比 α 集团少了一个点。由于 α 集团的独立变化，重叠的集团 $\alpha-1$ 已被计算了 $(\{\alpha-1\}_N)^{m_\alpha n_\alpha^{\alpha-1}}$ 次，式中 $n_\alpha^{\alpha-1}$ 是 $\alpha-1$ 集团在 α 中被包含的次数。例如，它是独立的种类，$\alpha-1$ 集团应被计算的正确次数是 $(\{\alpha-1\}_N)^{m_{\alpha-1}}$。因此我们必须以下列方式修正方程（9-23）：

$$W=(\{\alpha\}_N)^{m_\alpha}\frac{(\{\alpha-1\}_N)^{m_{\alpha-1}}}{(\{\alpha-1\}_N)^{m_\alpha n_\alpha^{\alpha-1}}}=(\{\alpha\}_N)^{m_\alpha}(\{\alpha-1\}_N)^{m_{\alpha-1}-m_\alpha n_\alpha^{\alpha-1}}$$

使用一个对基本集团成立的等式 $a_\alpha=1$，$a_{\alpha-1}$ 可以从方程

$$m_{\alpha-1}a_{\alpha-1}=m_{\alpha-1}-m_\alpha n_\alpha^{\alpha-1}$$

求出。那么，W 可以写成

$$W=(\{\alpha\}_N)^{m_\alpha a_\alpha}(\{\alpha-1\}_N)^{m_{\alpha-1}a_{\alpha-1}}$$

我们现在必须对下一个亚集团 $\alpha-2$ 必须作同样的推理。对于这个集团，与 $\alpha-1$ 关联项一起，基本集团 α 的排列数目已经被算入了。因此我们利用从方程

•p. 528•

$$m_{\alpha-2}=m_\alpha n_\alpha^{\alpha-2}a_\alpha+m_{\alpha-1}n_{\alpha-1}^{\alpha-2}a_{\alpha-1}+m_{\alpha-2}a_{\alpha-2}$$

中求得的 $a_{\alpha-2}$ 可以写出

$$W=(\{\alpha\}_N)^{m_\alpha a_\alpha}(\{\alpha-1\}_N)^{m_{\alpha-1}a_{\alpha-1}}(\{\alpha-2\}_N)^{m_{\alpha-2}a_{\alpha-2}}$$

继续这样的推导我们得到

$$W=\prod_{\nu=1}^{\alpha}(\{\nu\}_N)^{m_\nu a_\nu} \tag{9-24}$$

并且使用等式 $n_\nu^\nu=1$，$a_\alpha=1$，对于指数 a_ν 得到下列的递推步骤：

（基本）集团 α：$m_\alpha=m_\alpha n_\alpha^\alpha a_\alpha$

$\alpha-1$：$m_{\alpha-1}=m_{\alpha-1}n_{\alpha-1}^{\alpha-1}a_{\alpha-1}+m_\alpha n_\alpha^{\alpha-1}a_\alpha$

$\alpha-2$：$m_{\alpha-2}=m_{\alpha-2}n_{\alpha-2}^{\alpha-2}a_{\alpha-2}+m_{\alpha-1}n_{\alpha-1}^{\alpha-2}a_{\alpha-1}+m_\alpha n_\alpha^{\alpha-2}a_\alpha$

ν：$m_\nu=\sum_{\mu=0}^{\alpha-\nu}m_{\alpha-\mu}n_{\alpha-\mu}^{\nu}a_{\alpha-\mu}$，$1\leq\nu\leq\alpha$

这样我们就得到在 Stirling 近似下的熵

$$S=-k_{B}N\sum_{\nu=1}^{a} m_{\nu}a_{\nu}\sum_{\sigma}\rho_{\nu}^{(\sigma)}\ln\rho_{\nu}^{(\sigma)} \tag{9-25}$$

m_{α} 和 $n_{\alpha}^{\alpha-\mu}$ 的值将通过点阵的几何考虑推导出来。甚至对于大的集团这种过程也可以一直进行下去。为便于说明，在非规则四面体近似下 f.c.c. 结构和在非规则四面体近似下 b.c.c. 结构的全套数值及“CVM 指数”a_{ν} 都列在表9-8中。为简洁起见，在后一种情形 $n_{\alpha-\mu}^{\alpha-\mu}$ 已被省略了。我们可以得到下列的熵表达式：

f.c.c.

$$\begin{aligned}S&=k_{B}\ln\frac{\{23\cdots7\}_{N}^{1}\ \{1234\}_{N}^{2}\ \{12\}_{N}^{6}}{\{123\}_{N}^{8}\ \{1\}_{N}^{1}}\\&=-k_{B}N\Big[\sum_{\{ij\cdots k\}}\rho_{23\cdots7}^{ij\cdots k}\ln\rho_{23\cdots7}^{ij\cdots k}+2\sum_{\{ijkl\}}\rho_{1234}^{ijkl}\ln\rho_{1234}^{ijkl}\\&\qquad-8\sum_{\{ijk\}}\rho_{123}^{ijk}\ln\rho_{123}^{ijk}+6\sum_{\{ij\}}\rho_{12}^{ij}\ln\rho_{12}^{ij}-\sum_{\{i\}}\rho_{1}^{i}\ln\rho_{1}^{i}\Big]\end{aligned} \tag{9-26}$$

b.c.c.

$$\begin{aligned}S&=k_{B}\ln\frac{\{1234\}_{N}^{6}\{12\}_{N}^{3}\{13\}_{N}^{4}}{\{123\}_{N}^{12}\{1\}_{N}^{1}}\\&=-k_{B}N\Big[6\sum_{\{ijkl\}}\rho_{1234}^{ijkl}\ln\rho_{1234}^{ijkl}-12\sum_{\{ijk\}}\rho_{123}^{ijk}\ln\rho_{123}^{ijk}+3\sum_{\{ij\}}\rho_{12}^{ij}\ln\rho_{12}^{ij}+4\sum_{\{ik\}}\rho_{13}^{ik}\ln\rho_{13}^{ik}-\sum_{\{i\}}\rho_{1}^{i}\ln\rho_{1}^{i}\Big]\end{aligned} \tag{9-27}$$

熵方程（9-26）和（9-27）适用于 sro 态。在 lro 态时，某些集团的等价性被破坏了。例如，在 lro 态时方程（9-27）必须以四个亚点阵形式（见图9-2）写成

$$S=k_{B}\ln\frac{\{1234\}_{N}^{6}\ \{12\}_{N}^{3/2}\ \{34\}_{N}^{3/2}\ \{13\}_{N}^{1}\ \{14\}_{N}^{1}\ \{23\}_{N}^{1}\ \{24\}_{N}^{1}}{\{123\}_{N}^{3}\ \{124\}_{N}^{3}\ \{134\}_{N}^{3}\ \{234\}_{N}^{3}\ \{1\}_{N}^{1/4}\ \{2\}_{N}^{1/4}\ \{3\}_{N}^{1/4}\ \{4\}_{N}^{1/4}} \tag{9-28}$$

表9-8 对于在四面体-八面体近似下的 f.c.c. 结构和在不规则四面体近似下的 b.c.c. 结构 m_{α}，$n_{\alpha}^{\alpha-\mu}$ 及 CVM 指数 a_{ν} 的数值

f.c.c. 四面体-八面体近似（对应图9-4）										
Cluster	23…7	23456	3456	2347	1234	237	123	27	12	1
$\alpha=$	6	5	4a	4b	4c	3a	3b	2a	2b	1
$m_{\alpha}=$	1	6	3	12	2	12	8	3	6	1
$n_{\alpha}^{6}=$	1									
$n_{\alpha}^{5}=$	1	1								
$n_{\alpha}^{4a}=$	3	1	1							
$n_{\alpha}^{4b}=$	12	0	0	1						
$n_{\alpha}^{4c}=$	0	0	0	0	1					
$n_{\alpha}^{3a}=$	12	0	0	0	0	1				
$n_{\alpha}^{3b}=$	8	4	0	2	4	1	1			
$n_{\alpha}^{2a}=$	1	0	0	1	0	1	0	1		
$n_{\alpha}^{2b}=$	12	4	0	2	6	2	3	0	1	
$n_{\alpha}^{1}=$	6	5	4	4	4	3	3	2	2	1
$a_{\alpha}=$	1	0	0	0	1	0	−1	0	1	−1
b.c.c. 非规则四面体近似（相应于图9-2）										
集团	1234	123	12	13	1					
$\alpha=$	4	3	2a	2b	1					
$m_{\alpha}=$	6	12	3	4	1					
$a_{\alpha}=$	1	−1	1	1	−1					

9.5.2 CVM 法计算相图

·p.529·

一旦巨正则能量$\tilde{U}$，即方程（9-17），和熵，即方程（9-25）被推导出来，在任何温度及化学势下的平衡态可以通过求用组态变量表示的正则势能$\Omega=\tilde{U}-TS$的极小值确定下来。文献中有两种不同的求极小值的技术：第一种是自然迭代法，由 Kikuchi（1974）提出。在这个方法中极小值是通过考虑最大集团的占位概率获得的，并且把相关函数看作独立变量，利用 Newton-Raphson 和最快下降（steepest descent）法求极小值（例如，Sanchez 和 de Fontaine，1978；Mohri 等，1985；Finel，1987）。自然迭代法甚至在一个离平衡值很远的起始值时就开始收敛，但收敛得很慢。第二种方法对起始值的品质较敏感，但收敛较快。

相图可通过计算两相的平衡态并比较相应的正则势能的数值来确定。用这种方法可以求得最稳定的相。不同的 lro 态之间或从 lro 态到 sro 态之间的相变可以是一级相变或高级相变（通常是二级相变）。一级相变可以从化学势取某值时的两相的正则势能的交截判断（例如，Kikuchi，1977b，1987）。这个化学势值对每一个相得出了一个不同的组分，该组分确定了两相平衡的界络线。随后，三相平衡用所有的二相平衡叠加来构造。到目前为止由于超过 3 元的高阶系统的相图还没有被分析过，所以人们还没有运用更复杂的方法。二级相变更难确定。此时，在相变点以外没有有序度最高的相的存在范围的亚稳态延伸，并且在这一点巨正则势能连续变化。在这种情形下，我们必须分析巨正则势能的二阶 Hessian 行列式。通常通过表明在已知的精度范围内没有最有序相的亚稳态延伸，这个问题可以被绕过去。

·p.530·

9.5.3 Monte Carlo 方法计算相图

在 MC 方法中具有有限点数（典型的数量为 10^4-10^5）的晶体组态储存在计算机中。为了使这种有限尺寸晶体的边界效应降到最小，我们通常使用周期性边界条件。这些边界条件必须与人们打算处理的超结构一致以使得填充晶体的单包数为整数。这确定了人们给出的计算机晶体的形状和包含的点数。在具有第一和第二近邻壳层的 b.c.c. 结构中，超结构都是立方的，没有任何困难。在 f.c.c. 结构中，超结构有不同的对称性，并且单胞在不同的晶向有不同的线度，如附录中所示。MC 方法计算相图通常用巨正则框架来完成。例如对于一个已知的化学势，我们就得到了一个同质单相的平衡态。我们可以分析这个单相态的组态，并确定一个组分。甚至在这种简单的情形中，由于存在像反向畴界（APB' s）这样的缺陷，也会出现一些问题，这种反向畴界在平衡过程中以与真实合金中相同的方式产生（见 Gahn，1986，Ackermam，Crusius 和 Inden，1986；Crusius 和 Inden，1988）。

Monte Carlo 过程可以从任何组态和组分开始。甚至可以从纯组元开始。我们随机选择任意的点位置n，并且这个位置上的第i原子根据跃迁概率w_n^{ij}被j原子取代，这个概率必须满足某种判据以保证从任何起始的组态向平衡态收敛（Chesnut 和 Salsburg，1963；Fosdick，1963；Binder，1976）。这种收敛的充分条件是满足精细的平衡方程及跃迁概率

的归一化条件：

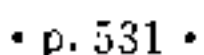
$$\rho_n^i w_n^{i\to j}=\rho_n^j w_n^{j\to i} \tag{9-29a}$$

$$\sum_{j=1}^{k} w_n^{i\to j}=1 \tag{9-29b}$$

人们已提出了满足这些判据的不同跃迁概率的不同表达式。我们需要根据从计算机时间来量度的最有效的表述来作出选择。下面的表达式满足方程（9-29）的条件：

$$w_n^{i\to j}=\frac{\exp\left[-\frac{1}{k_BT}\left(\Omega\begin{Bmatrix}j\\n\end{Bmatrix}-\Omega\begin{Bmatrix}i\\n\end{Bmatrix}\right)\right]}{\sum_{j=1}^{k}\exp\left[-\frac{1}{k_BT}\left(\Omega\begin{Bmatrix}j\\n\end{Bmatrix}-\Omega\begin{Bmatrix}i\\n\end{Bmatrix}\right)\right]} \tag{9-30}$$

式中，$\Omega\begin{Bmatrix}i\\n\end{Bmatrix}$是当第 i 种原子占据位置 n 时的巨正则能量。既然概率对所有组元的求和加起来为 1，区间〔0，1〕可再分为相应的区间。那么格点位置 n 处的 i 原子就被相应区间的 j 原子所取代，这个区间是由 0→1 之间的一个随机数选择的。如果随机数选择了对应 i 的区间，那么就没有原子交换发生。在 Monte Carlo 模拟中上述提到的步骤必须进行很多次，而且必须使用有效的编程技术进行数据存储，和节省计算机时间［对于一般性情况见 Binder（1976，1979，1984，1985）；对于复自旋编程见 Jacobs 和 Rebbi（1981）；Zorn 等（1981）；Kalle 和 Winkelmann（1982）］。



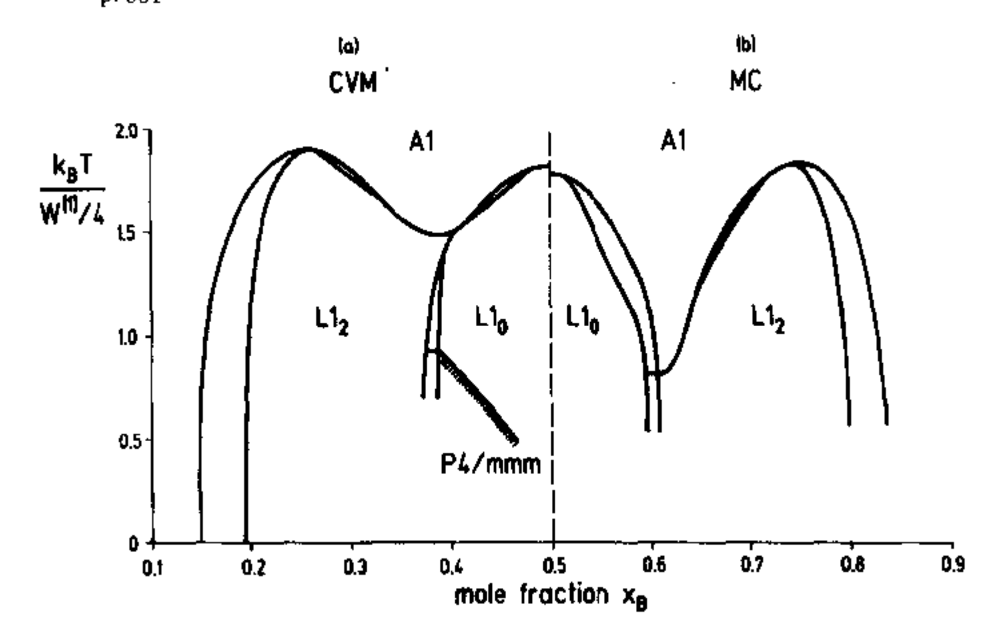


图 9-15　f.c.c. 结构：对于最近邻交互作用，$W^{(1)}>0$，$W^{(2)}=0$ 计算的原型相图。(a) 在四面体-八面体近似（Finel 和 Ducastelle，1986）下的 CVM 计算结果。(b) Monte Carlo 模拟的结果（Ackermann 等，1986）

9.5.4　原型相图举例

下面的例子代表原型相图，计算中使用的交换能 $W^{(K)}$是这样选择的：相图显示了典型特征。对真实合金进行的计算将在下一节中给出。我们将从前面处理过的系统开始。

9.5.4.1 f.c.c. 结构，第一近邻交互作用

在这个例子中我们考虑最近邻壳层中存在有序化趋势的情形，也就是说，$W^{(1)}>0$，$W^{(2)}=0$。用 CVM 方法在四面体-八面体近似下（Finel 和 Ducastelle，1986）所得到的相图与用 MC 方法（Ackermann，Crusius 和 Inden，1986；Diep 等，1986；Gahn，1986）得到的结果一起表示在图 9-15 中。两个相图在数值上并不一致，但在主要特征方面图形定性是一致的。尤其是它们都显示出有限温度时存在三点，即在 $\tau_{tri}^{CVM}=k_B T_{tri}^{CVM}/(W^{(1)}/4)\approx 1.5$（Finel 和 Ducastelle，1986），$\tau_{tri}^{MC}\approx 0.8$（Ackermann 等，1986），$\tau_{tri}^{MC}\approx 0.9$（Diep 等，1986）时存在三点。这一点引起了一些争论（被 Kikuchi 讨论过，1986），这些争论是由早期的 MC 模拟（Binder，1980；Binder 等，1981）带来的。早期的 MC 模拟表明，相界外推到 0K，并且不存在三点。这种三点的存在已很好地被最近的研究所确定，并且进一步地被 Lebowitz 等（1985）和 Finel 和 Ducastelle（1990）的研究所证实。图 9-15 中的相图取代了早期由 Binder 作的 MC 模拟得到的相图，MC 模拟没有在足够低的温度下进行，以便检测已存在的在 CVM 方法中（被 Finel 称作 L'，1984）已得到的 P4/mmm 相

• p. 532 •

图 9-15 中的四面体-八面体近似下的 CVM 相图仅仅稍微不同于以前在四面体近似（Van Bal，1973，Kikuchi，1974）下得到的结果，那个结果在 $\tau_{tri}^{MC}\approx 1.6$ 时给出了一个三点。当温度降低时，高阶集团近似并没有导致三点的大量减少，这与早期 Sanchez 等（1982）得到的结果正相反，他们发现，这种不同点仅仅起源于由 Sanchez 等在数值处理上所作的某种近似，这种近似在 Finel（1987）最近的工作中已被避免了。在 Finel 的工作中对有序相使用四面体-八面体近似，对无序状态使用四重四面体近似也作了更复杂的 CVM 计算。在那种近似下，Finel 得到的结果与 MC 计算结果完全一致。

9.5.4.2 f.c.c. 结构，第一和第二近邻交互作用

在这节中，我们首先处理两个壳层中的一个有序化趋势的情况，即 $W^{(1)}>0$ 和 $W^{(2)}/W^{(1)}=0.25$。在四面体-八面体近似下的 CVM 计算结果(Sanchez 和 de Fontaine，1980)和 MC 模拟(Bond 和 Ross，1982)的结果都表示在图 9-16 中。两个相图彼此符合得相当好。Mohri 等(1985)和 Binder 等(1983)给出了在 $W^{(2)}/W^{(1)}$ 取其它值时的相图。

图 9-17 表示了存在于第一近邻间的有序化趋势和第二近邻间的分离趋势，即 $W^{(1)}>0$，$W^{(2)}=-W^{(1)}$ 的相图。这种情形对应于前面在图 9-14 中所作出的计算。正如这个相图所预期的那样，低温态是两相态，并且相界外推到纯组元和化学计量比的有序相。Mohri 等(1985)给出了用四面体-八面体近似下的 CVM 计算的一个相当完整的原型相图系列。

• p. 533 •

为完整起见，在第一和第二近邻间存在分离趋势情形也要提出来。在这种情形下形成的混溶隙已经用 MC 技术进行了分析：Kutner 等（1982）用巨正则模拟分析了 $W^{(2)}=0$ 和 $W^{(1)}\neq 0$ 的情形，而 Gahn 等用一个特别的正则模拟分析了 $W^{(1)}=0$ 和 $W^{(2)}\neq 0$ 的情形。对于 $W^{(2)}=0$ 的结果在两种处理方法中是完全一样的。我们可以发现，第二近邻交互作用对混溶隙的形状的影响是很小的。为了表示形状的变化，图 9-18 以缩小的比例表示了所得到的混溶隙。得到的形状与通常用规则溶液模型（也就是点近似）计算的混溶隙

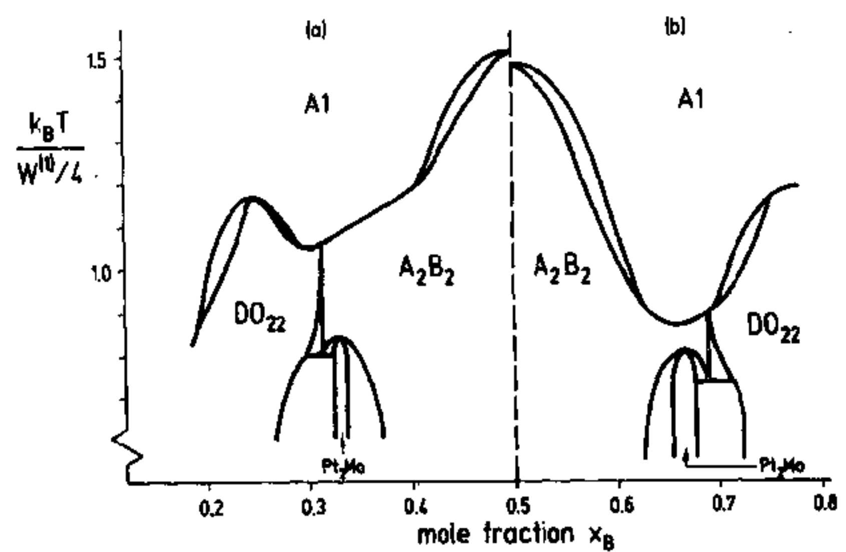


图 9 16　f.c.c. 结构：对于第一和第二近邻有序交互作用，$W^{(1)}=4W^{(2)}>0$ 情形计算的原型相图 (a) 在四面体-八面体近似下的 CVM 计算结果（Sanchez 和 de Fontaine，1980）。(b) Monte Carlo 模拟（Bond 和 Ross，1982）的结果

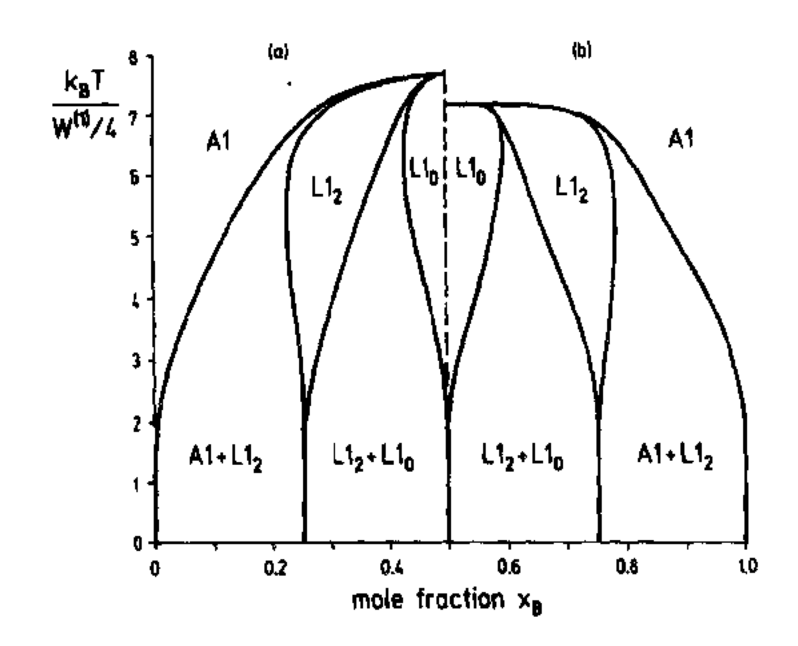


图 9-17　f.c.c. 结构：对于第一近邻层壳间的一个有序化趋势和第二近邻壳层间的一个分离趋势 $W^{(1)}=-W^{(2)}>0$ 计算的原型相图。(a) 在四面体-八面体近似下的 CVM 计算结果（Mohri 等，1985），(b) Monte Carlo 模拟（Binder，1984）的结果

明显地不同。在临界点 $x_B=0.5$ 的绝对值当然要随 $W^{(2)}\neq0$ 变化。

• p. 534 •

9.5.4.3　b.c.c. 结构，第一和第二近邻交互作用

对于在两个近邻壳层中有序化趋势的强度变化，用四面体近似下的 CVM 计算的一系列原型相图首先是由 Golosov 和 Tolstick（1974）提出的。同时 Kikuchi 和 Van Baal

(1975,1976)提出了相应于比例 $W^{(2)}/W^{(1)}=0.5$ 的相图，这个相图与在 Fe—Si 和 Fe—Al 系统中遇到的情况是相近的。图 9-19a，b 和 c 表示了一系列交换能强度和符号不同时用四面体近似下的 CVM 和 MC 方法（Ackermann 等，1989）计算的相图，两种方法得到的结果彼此非常一致。从这些发现我们可以得出结论：对于 b.c.c. 结构合金的相平衡，四面体近似下的 CVM 是一个很好的近似。在这些相图中出显示了二级相变，在图中用影线表示。在临界点这些二级相变转变成一级相变，并且靠近这些临界点的相界的拓扑学结构显示出由 Allen 和 Cahn (1982) 推导出的特性。

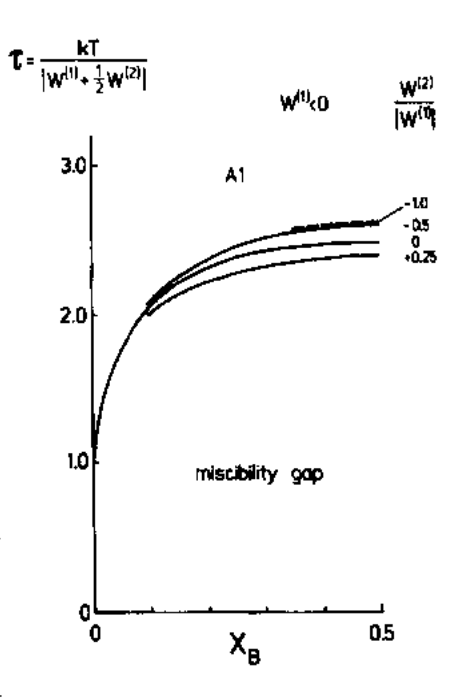


图 9-18 对应于在第一和第二近邻间的各种交换能值，根据 MC 计算得到的混溶隙。相图关于等原子组分 $W^{(1)}<0$，$W^{(2)}=0$ (Kutner 等，1982)，$W^{(2)}=0$ 和 $W^{(2)}\neq 0$ (Gahn 等，1984) 是对称的

• p. 535 •

9.5.4.4 六角点阵，各向异性最近邻交互作用

近来，六角晶体结构中的有序化反应已用 MC 方法进行了研究（Crusius 和 Inden，1988）。为了对 $c/a\neq 1.633$ 的情形，也就是非密堆积进行模拟，在一个基面 $W^{(11)}$ 内的最近邻壳层间，以及两个 $W^{(12)}$ 这样的面间的交换能给出了不同的值。两套交换能所得到的相图表示在图 9-20a 和 b 中。A_2B 相是一个用三个连续有序而彼此无关联的面构成的一个二维结构。因此在 9.7 节中除了对应于 $W^{(12)}\neq 0$（见表 9-14）情形将要考虑的三维特性表述之外还给出了一个二维特性描述。

在 $W^{(12)}=0$ 时 A_2B 相是唯一稳定的超结构。此时 $A_2B\leftrightarrow A3$ 相变是二级相变。对于 $\mu^*=0$ $(x_B=0.5)$，直到约化温度 $\tau=k_BT/(W^{(11)}/4)=0.6$ 时，没有观察到相变。在这种组分时相变温度外推到 0K。这与已知的对应于 $\mu^*=0$ 的精确解是一致的（Houtappel，1950；Newell，1950，Wannier，1950）。$W^{(12)}=W^{(11)}$ 时的相图对应于六角密堆结构。除了 $L1_2$ 和 $L1_0$ 相必须分别被 $D0_{19}$ 和 B19 取代外，这个相图与图 9-15 中的相图是完全相同的，故没有表示出来。这是因为 f.c.c. 和六角密堆结构不能仅仅用最近邻交互作用来区分。

• p. 536 •

9.5.4.5 进一步的原型相图计算

到目前为止，我们已讨论了具有恒定对交互作用的二元系统的原型相图计算。二元相图关于等原子百分比成分点都是对称的。实验上很少发现具有完全互溶性，也就是说在整个组分范围内具有相同晶体结构的合金系统。一个最明显的例子就是表明非对称性的 f.c.c. Cu—Au 系统。这种非对称性也许是由于依赖于组分的配对交互作用引起的；但也可能是由于多点交互作用和体积效应引起的。De Fontaine 和 Kikuchi (1977) 用四面体

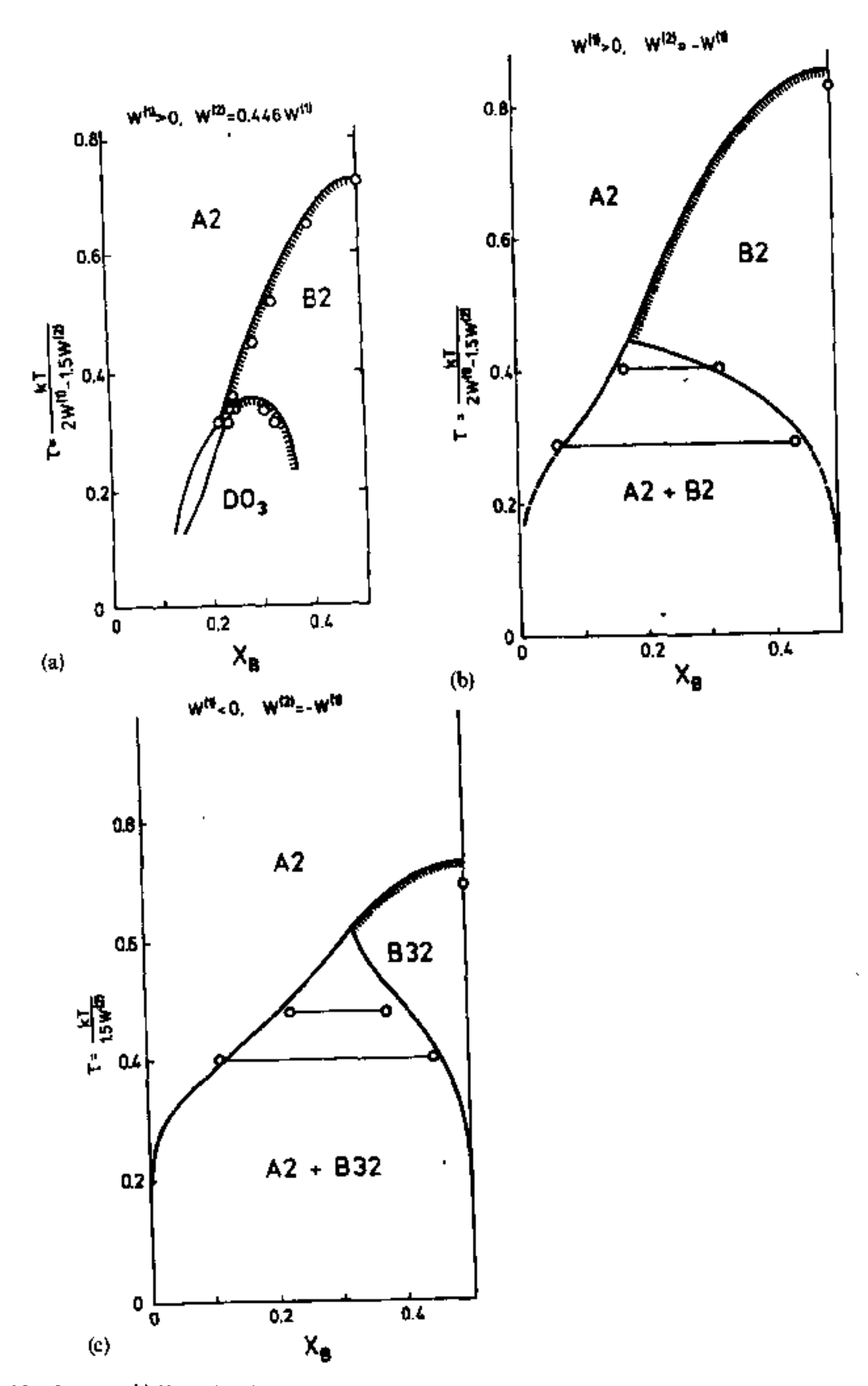


图 9-19　b.c.c. 结构：对在第一或第二近邻壳层间的有序或分离趋势计算的原型相图。线条对应于四面体近似下的 CVM 计算结果，点对应于 Monte Carlo 模拟的结果（Ackermann 等，1989），影线表示一个二级相变 (a) $W^{(1)}=2W^{(2)}>0$ (b) $W^{(1)}=-W^{(2)}>0$ (c) $W^{(1)}=-W^{(2)}<0$

近似下的 CVM 计算了具有四面体交互作用的 CuCuCuAu 和 AuAuAuCu 的相图。Ferreira 等（1987，1988）引进了多点交互作用和弹性效应。

二元系统的处理已经由 Kikuchi（1977a）和 Kikuchi 等（1977）提出。几种关于有序化和分离趋势情形的研究已在 f.c.c. 四面体近似下进行。

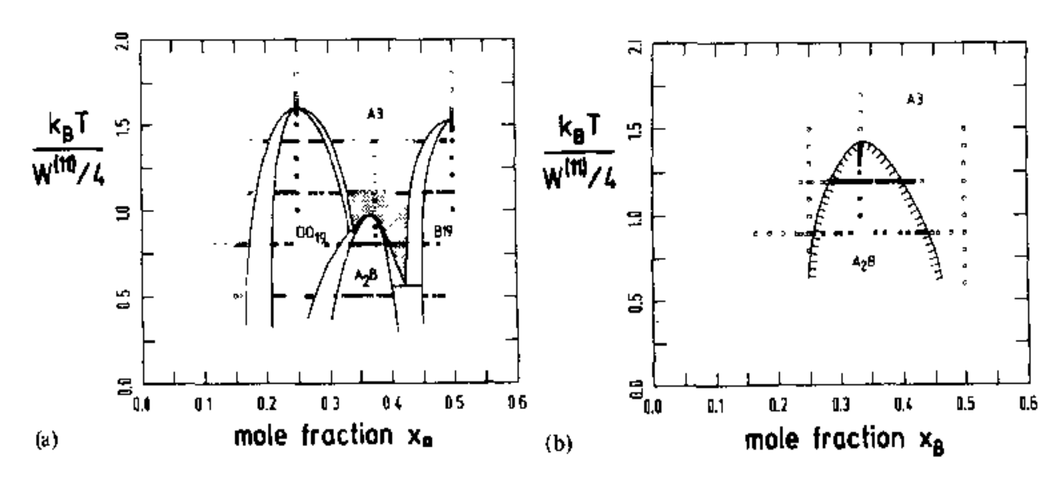


图 9-20　六角结构：对于基面内的 $W^{(11)}$ 和基面间的 $W^{(12)}$ 各向异性最近邻交互作用情形计算的原型相图。Monte Carlo 计算 (Crusius 和 Inden，1988) 影线表示一个二级相变。(a) $W^{(12)}>0$，$W^{(12)}/W^{(11)}=0.8$ (b) $W^{(11)}>0$，$W^{(12)}=0$

9.6　应用到真实系统

为了把模拟计算运用到真实系统中，我们必须知道交换能的数值。人们已提出了不同的研究方法，在下节中我们将作简短的讨论。在最后一节中作为一个例子，我们将详细讨论 b.c.c. Fe-Co-Al 系统。

9.6.1　从热力学和相图数据中求交换能

通常，基于实验研究的热力学和相图数据是很少的，并且不足以确定交换能随组分的变化关系。因此通常用常数的交换能作初步的经验处理。Inden (1975a，b；1977a，b) 对这种技术作了一个综述，数值可以从下面的实验信息中确定。

形成焓。在束缚能模型中，当引入相应的相关函数的数值时，一个已知原子组态的形成焓可以从正则能量方程 (9-22) 求出。这里假设纯组元是如合金一样的相同晶体结构中的参考态，例如，f.c.c.，b.c.c. 和 h.c.p. 结构。对于的共同的超结构 Inden (1977b) 利用第一和第二近邻交互作用给出了 f.c.c.，b.c.c.，h.c.p. 的形成焓表达式。实验上对应于在一个特定温度时的得到的状态的纯组元，这个量是在这个温度下测量的。这种状态经常用一个不同的晶体结构来表征。因此我们需要一种数值换算。这可以用"点阵稳定度"来取得，这种点阵稳定度对很多元素来说都是可以得到的(例如，Guillermet 和 Hillerd，1988；Saunders 等，1988，Kaufman，1990)。我们需要强调的是，实验上的形成焓包含纯束缚能部分以外的其它贡献，例如，除了体积效应外还有能带结构的电子的贡献。这些效应的重要性取决于所研究的合金系统的类型。

• p.537 •

有序化焓。有序化焓可以从比热测量中求得，例如 CuZn (Sykes 和 Wilkinson，1937)，Fe-Si 合金 (Ettwig 和 Pepperhoff，1972)，FeCo (Orehotsky 和 Schroder，1974；Kuroki 等，1978)。这里问题涉及基线的确定，该基线把有序无序效应与其它热学的贡献

分离开。从模型计算中获得相应的信息是可能的。

有序化的临界温度。临界温度表示了可用以推导交换能的共同的，最可能得到的实验信息。根据点近似（布拉格-Williams 模型）通过用 $W^{(k)}$对这些温度作分析性表述，我们可以作出一个初步的估计，并且对 sro 效应作经验性的修正（例如，Inden，1977b，1983）。当然，我们必须用 CVM 或 MC 模拟作理想化处理。

反相畴界能量。在 lro 结构中，一个运动的位错产生了一个二维的层错，也就是说，一个反相畴界。这种层错可以被相同类型的连续位错部分或完全地消除。在其间具有一个 APB 堆垛层错带的位错对可以采用一个平衡距离，这个平衡距离是由来之于 APB 表面能的吸引力和来之于弹性场的排斥力之间的平衡来决定的。这个平衡距离可以用电子显微镜来测量。APB 的能量可以用交换能来表示 [b.c.c. 应用见 Inden (1977a)，f.c.c. 应用见 Inden 等，1986]。

9.6.2 从漫散射数据求交换能

到目前为止，对于计算关于一套已知交换能 $W^{(k)}$数值的平衡组态，我们已经介绍了 CVM 和 MC 统计方法。如果，相反地，平衡组态已经从实验中得知，那么求 $W^{(k)}$也是可行的。平衡组态可以利用 Cowley-Warra 短程序参数 α_k 从漫散射实验数据中求得。为了从这些实验数据中求得交换能，人们已经发展了四种方法：Clapp 和 Moss (1966，1968) 的高温近似法（HTA），Gerold 和 Kern (1987) 的逆 Monte Carlo (IMC) 方法，Livet (1987) 的线性化的逆 Monte Carlo (LIMC) 方法，和 Finel 的逆集团变量法 (ICVM)，由 Priem 等 (1989) 发表。

HTA 是一种平均场方法，它仅适用于高温平衡态，也就是说，远离 lro 态的临界温度。这极大地限制了它的应用范围。

IMC 方法的出发点是使用 Gehlen 和 Cohen (1965) 的技术产生一个与已知的 α_k（常常由实验得出）相一致的组态。然后通过随机选择格点，Monte Carlo 开始了原子对的交换。其实这种交换并没有完成，记录的仅是假想的交换情形。因此组态仍与施加的 sro 参数值保持一致。在经过足够的尝试次数之后，如果组态与热平衡相对应，那么对应于所有的假想交换束缚的净的变化应该是零。这产生了大量的自洽关系，由此可计算未知的 $W^{(k)}$。这种方法假设，由 Gehhen-Cohen 过程得到的起始态属于最可能的平衡组态。当温度接近 lro 的临界温度时这个方法也许有些缺点。

• p.538 •

在 LIMC 方法中，交换能由迭代的 Monte Carlo 过程求出。它使用估计的 $W^{(k)}$值直接用 Monte Carlo 方法开始，并且计算 sro 参数，对于 $W^{(k)}$的变化求它们的一阶导数。这样得到的 sro 参数与实验值对照，并且在下一个迭代过程中修正 $W^{(k)}$的初值以得到与实验值（或其它输入值）更符合的值。这种步骤一直持续下去，直到所得的数值于实验值的符合达到要求的精度为止。ICVM 运用与 LCMC 完全相同的方式运作，但使用集团变量法。

表 9-9 列出了一系列到目前为止用这些方法处理过的系统。Ni_3Fe 已被不同的作者用不同的技术分析过。因此在 9.6.4 节中所得到的这些结果将可以进行比较。

表 9-9 用所标出的方法已经求出交换能的系统一览表

系统	结构	方法*	参考文献
CuAl	f. c. c	IMC	Gerold 和 Kern (1987)
CuPt	f. c. c	IMC	Gerold 和 Kern (1987)
CuAu	f. c. c	IMC	Gerold 和 Kern (1987)
CuNi	f. c. c	IMC	Gerold 和 Kern (1987), Schweika (1990)
NiFe	f. c. c	HTA	Lefevbra 等 (1981)
	f. c. c	IMC	Schweika (1987)
	f. c. c	LIMC	Livet (1987)
	f. c. c	IMC	Cenedese 等 (1989)
NiCu	f. c. c	IMC	Cenedese 等 (1989)
NiAl	f. c. c	IMC	Cenedese 等 (1989)
NiCr	f. c. c	IMC, HTA	Schweika and Haubold (1988)
	f. c. c	ICVM	Caudron 等 (1989)
PdV	f. c. c	ICVM	Solal 等 (1989)
NiV	f. c. c	ICVM	Solal 等 (1989)
CuZn	b. c. c	IMC, HTA	Reinhard 等 (1990)
	b. c. c	IMC, HTA	Reinhard (1990)
	b. c. c	IMC, HTA	Sluiter 等 (1990)
FeAl	b. c. c	IMC	Schweika (1990)
	b. c. c	ICVM	Pierron-Bohnes 等 (1991a)
	b. c. c	ICVM	Pierron-Bohnes 等 (1991b)
NiMo	b. c. c	IMC, HTA	Schwander (1990)

*IMC=逆 Monte Carlo 方法，LIMC=线性逆 Monte Carlo 方法，ICVM=逆集团变量法，HTA=高温近似.

9.6.3 交换能和相图的"从头算起"计算法

• p. 539 •

在最近十年中，基于能带结构计算法与 CVM 和 MC 计算法的综合运用，在无序和有序合金的形成焓的计算及配对交互作用形成焓计算方面取得了重要的进展。除了 9.4.1 中的参考文献外，下面这些人的工作将是值得一提的：Bieber 和 Gautier (1986, 1987), Turchi 等 (1987), 及 Tso 和 Sanchez (1989)。已经被处理过的特定的合金系统列于表9-10 中。

表 9-10 用所标出的方法已经求出交换能的系统一览表

系统	方法*	相	参考文献
AuCu	LAPW	A1, $L1_2$, $L1_0$	Wei 等 (1987)
	ASW	A1, $L1_2$, $L1_0$	Mohri 和 Watanabe (1988)
AgAu	LAPW	A1, $L1_2$, $L1_0$	Wei 等 (1987)
	ASW	A1, $L1_2$, $L1_0$	Mohri 和 Watanabe (1988)
CuAg	LAPW	A1, 混溶隙	Wei 等 (1987)
	ASW	A1, 混溶隙	Mohri 和 Watanabe (1988)
NiAl	ASW	A1, $L1_2$, $L1_0$	Carlsson 和 Sanchez (1988)
	TB, CBLM	f.c.c., b.c.c., 化合物	Colinet 等 (1989)
NiTi	TB, CBLM	f.c.c., b.c.c., 化合物	Le 等 (1990)

续表 9-10

系统	方法*	相	参考文献
	CPA-GPM	f. c. c.，化合物	Turchi 等 (1990a)
RhTi	CPA-GPM	f. c. c.，b. c. c.	Sluiter 等 (1988)
AlLi	CPA GPM	f. c. c.，b. c. c.	Gonis 等 (1990)
NiV	CWM	$L1_2$，$L1_0$，$D0_{22}$，$MoPt_2$	Mikalopas 等 (1990)
RhPd	CPA GPM	f. c. c.	Johnson 等 (1990)
CrW	TB，CBLM	A2，混溶隙	Hawkins 等 (1986)
	CPA-GPM	A2，混溶隙	Sigli and Sanchez (1986)
CrMo	CPA-GPM	A2，混溶隙	Sigli (1986)
	TB，CBLM	A2，混溶隙	Hawkins 等 (1986)
MoW	TB，CBLM	A2，混溶隙	Hawkins 等 (1986)
	CPA GPM	A2，混溶隙	Sigli (1986)

*TB=紧束缚，CBLM=集团 Bethe 点阵方法，CPA=相干势近似，GPM=广义扰动方法，ASW=扩大球面波，LAPW=线性扩大平面波，CWM=Connolly-Williams 方法.

9.6.4 Ni_3Fe 的讨论

对于 Ni_3Fe 系统和组分，不同方法和作者得到的交换能数值列于表 9-11 中。表中列出了从漫散射数据推导出来的交换能数值。它们是在表中标出的温度处（在其它温度得到的数据列在参考文献中）从 sro 态推导出来的。表中也列出了从 lro 的临界温度和形成焓用直接的经验方法推导的交换能数值。假设它们是不随温度变化的。最后给出了一套理论推导的交换能数值，它们对应于基态。

• p. 540 •

从表 9-11 可以看出，在这种特殊情况下根据实验数据推导出的交换能数值彼此非常接近，这是一种期望的结果。在认为用这些方法得出的数值具有充分的可靠性之前，我们必须将数值进行进一步的比较。这将强烈地取决于实验中所研究的材料的质量。在很多情况下，产生一个平衡态并在实验条件下（例如，冷却或退火至室温）保持这一状态是困难的。

表 9-11　Ni_3Fe 系统的交换能数值

$W^{(k)} = -2V_{AB}^{(k)} + V_{AA}^{(k)} + V_{BB}^{(k)}$ [meV]				温度	方法	参考文献
$W^{(1)}$	$W^{(2)}$	$W^{(3)}$	$W^{(4)}$	K		
41	−19.4	1.6	0.5	808	HTA	Lefevbre 等 (1981)
56	−21	1	−2	808	LIMC	Livet (1987)
59	−18	5	0	808	LIMC	Livet (1987)
52	−22	≥0	≤0	808	IMC	Schweika (1987)
60	−22	2	−2.4	808	IMC	Cenedese 等 (1989)
52	−31	—	—	—	Direct	Inden 等 (1986)
172	10	−7.3	−13	0	Ab initio	Gautier (1984)

9.6.5 b.c.c. Fe—Co—Al 合金中用 CVM 和 MC 方法计算相平衡

这种三元系统的分析必须从确定 3 个二元子系统的交换能开始。我们必须假设，这些交换能不依赖于组分。使用这些数值三元系统的交换能计算将不出现三元交互作用项。

9.6.5.1 Fe—Al 系统

这个系统表现出很宽的组分范围和 b.c.c. 稳定相的温度范围。我们目前对有序化反应的了解状况已被作了综述，并且最近 Inden 和 Pepperhoff (1990) 也对有序化反应作了研究。在这个系统中观察到了两种有序相 B2 和 DO_3。仅限于处理第一和第二近邻交互作用，使用两项实验信息就足以确定交换能的数值，这两项信息就是在特定的组分下的 lroA2/B2 和 B2/DO_3 的临界温度。下面是所获得的关于顺磁状态的值：

$$W_{FeAl}^{(1)} = 143\text{meV} = 1680k_B \text{ 单位}$$
$$W_{FeAl}^{(2)} = 64\text{meV} = 750k_B \text{ 单位} \tag{9-31}$$

第一个值与前面由 Inden (1983) 报道的 ($1625k_B$ 单位) 作为最新实验估计的结果有一点差异。在四面体近似下 (Colinet 等，1991) 用这些数值计算的相图表示在图 9-21 中。实验上获得的相图也一起表示出来。总的吻合是令人满意的，但是仍有一些不能忽视的差异。这些差异不能与磁效应联系在一起。在计算中我们没有考虑磁效应，因为这些效应在低温下才重要[对磁效应的讨论见 Inden (1983) 和 Dunweg 和 Binder (1987)]。MC 计算给出了与四面体近似下的 CVM 计算同样的结果。由于这些 $W^{(n)}$值接近方程 (9.13) 中的值，这个结果并非处于意料之外。图 9-18 已表示了这种趋势。

· p. 541 ·

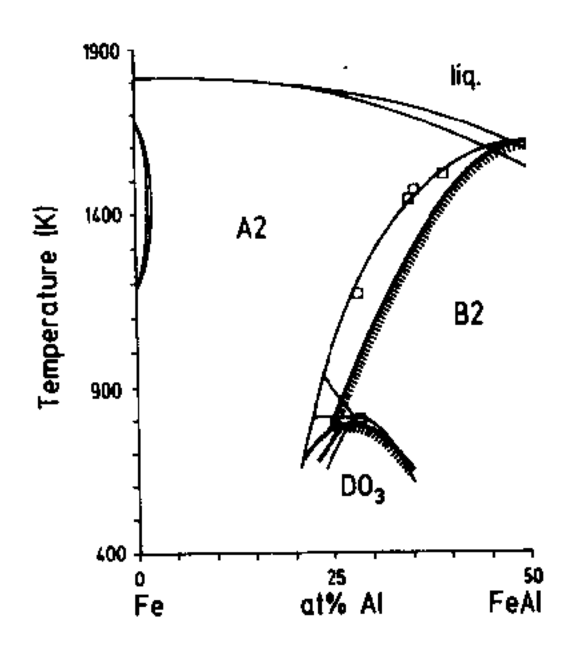


图 9-21 Fe—Al 系统的相图。二级相变用影线部分标出。粗体线条：使用方程 (9-31) (Colinet 等，1991) 中的交换能在(非规则)四面体近似下的 CVM 计算结果。细线条和实验值：Inden 和 Pepperhoff (1990) 报道的相图和数据

9.6.5.2 Fe—Co 系统

Fe—Co 系统是强烈铁磁性的，对它的分析必须考虑磁性。这个工作已由 Inden (1977a, 1979) 完成，但为了简洁这里不作详细的描述。下面是所得到的关于顺磁态的交换能值：

$$W_{\mathrm{FeCo}}^{(1)}=42.5\mathrm{meV}=500k_{\mathrm{B}} \text{ 单位}$$

$$W_{\mathrm{FeCo}}^{(2)}=0.0\mathrm{meV} \tag{9-32}$$

图 9-22 表示了用四面体近似下的 CVM (Colinet 等，1991) 的计算结果。B2/A2 相变是二级相变，而且已被用二阶 Hessian 行列式方法所确定。如不考虑磁性的贡献，相变温度低于实验值。如果我们考虑了磁性的贡献，所计算的临界温度就符合得很好，见图 9-24。这已由 Inden (1977a) 讨论过。Indent 同时表明，方程 (9-32) 中的数值与从 c_p 测得的有序化焓并与混合焓都符合得很好。

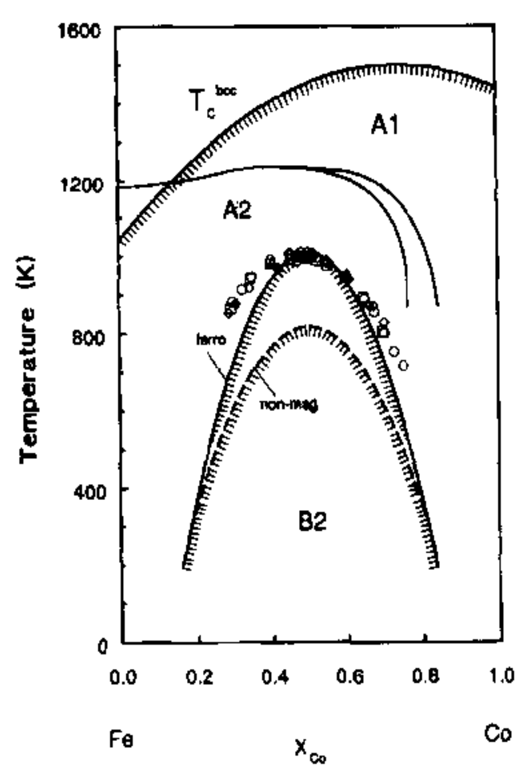


图 9-22 Fe-Co 系统的相图。二级相变用影线标出。粗线条：用方程 (9-32) (Colinet 等，1991) 中的交换能数值在（非规则）四面体近似下的 CVM 计算结果。低位曲线：没有考虑磁性交互作用。高位曲线：考虑磁性相互作用。实验值：(◇) Masumoto 等 (1954)，(○) Eguchi 等 (1968)，(□) Oyedele 和 Collins (1977)

• p. 542 •

9.6.5.3 Co—Al 系统

在 Co-Al 系统中，b.c.c. 相仅在等原子组分附近是稳定的，并且在那里 B2 结构直到熔点都是稳定的。在 b.c.c. 相区域内还没有观察到 $D0_3$ 结构。这就给控制相变 $D0_3$/B2 临界温度值的 $W_{\mathrm{CoAl}}^{(2)}$ 数值施加了一个上边界。基于这些考虑并且考虑到有些三元 Fe—

Co—Al 合金中 B2/A2 相变临界温度的实验值，Ackermann（1988）推导出了下面的值：

$$W_{\mathrm{CoAl}}^{(1)}=310\mathrm{meV}=3600k_{\mathrm{B}}\text{ 单位}$$

$$W_{\mathrm{CoAl}}^{(2)}=129\mathrm{meV}=1500k_{\mathrm{B}}\text{ 单位} \tag{9-33}$$

在四面体近似下（Colinet 等，1991）计算的 b.c.c. 相图和图 9-23 中表示的相图叠加（superposed）得到了稳定的相图。这个相图包括了具有其它更稳定相的平衡态，例如液相，f.c.c. 相和金属间化合物相。这样计算的相图就对应了亚稳的平衡态。然而这个相图表明了这个系统中 B2 相的稳定程度：B2 相在亚稳态中一直存在到很高的温度，在液相内可存在的温度更高。这个趋势与从三元合金实验数据得到的趋势是一致的。

9.6.5.4 Fe—Co—Al 三元系统

在涉及了所有三个子系统的交换能数值后，现在我们转向计算三元系统（顺磁态）的交换能。图 9-24 和图 9-25 代表在两个不同的温度下用四面体近似下的 CVM（Colinet 等，1991）计算的等温部分。从图中我们可以看出从一个有序相到另一个有序相的相变可以是二级的或是一级的。至于以前的二元情形，二级相变已经用影线表示在图中。有趣的是，可以观察到接近三元多临界点的相界似乎遵循类似于那些已知的二元系统的规则。尽管所有三个子系统都趋向于一个有序态，但是在低温时出现了一个混溶隙。如果二元系统的一个子系统中具有非常强烈的有序化趋势，而一个子系统中具有比较弱的有序化趋势，那么这个二元系统中就可能出现这样的混溶隙。

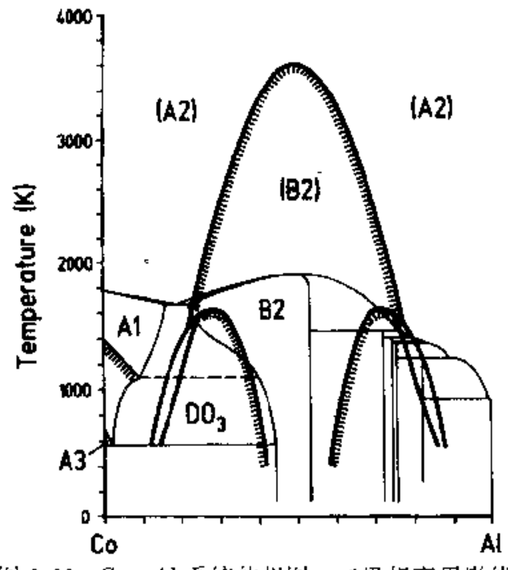


图 9-23 Co—Al 系统的相图。二级相变用影线表示，粗线条：用方程（9-23）（Colinet 等，1991）中的交换能数值在（非规则）四面体近似下的 CVM 计算结果，细线条：Hansen 和 Anderko（1988）得到的相图

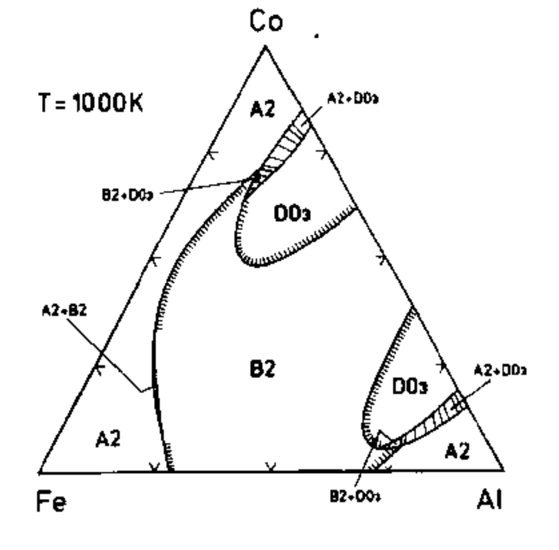


图 9-24 用方程组（9-31）（9-33）（Colinet 等，1991）中的能量参数在（非规则）四面体近似下用 CVM 计算的 $T=1000$K 时三元 b.c.c. Fe-Co-Al 合金的相图的等温部分。二级相变用影线标出

在这一点上我们可以与用相同交换能值（Ackermann，1988）进行的 MC 模拟作一个有趣的比较。图 9-26 表示了在 $T=700$K 时等温部分，这个部分将与图 9-27 进行比较。人们还没有用 CVM 中可能做到的次数完成 MC 计算。因此画出的相图中没有三临界点的

细节等，这些三临界点的细节以后用精确的 CVM 分析求出。然而所得到的相图与 CVM 计算结果再一次符合得很好。事实上在 CVM 计算的数据获得之前，这个相图已经得到了。

• p. 543 •

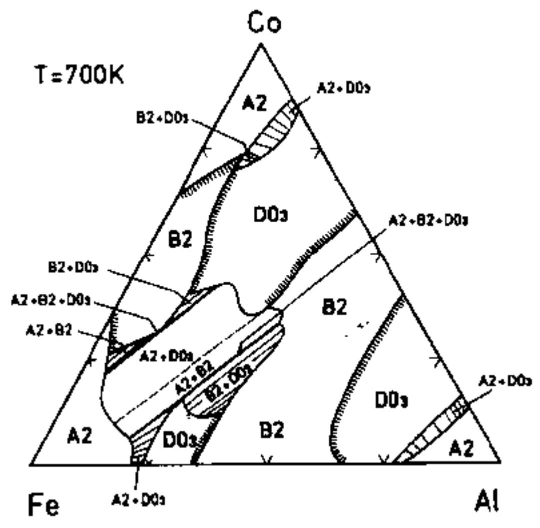


图 9-25 用方程组 (9-31) — (9-33) (Colinet 等，1991) 中的能量参数在（非规则）四面体近似下用 CVM 方法计算的，T = 700K 时三元 b. c. c. Fe—Co—Al 合金相图的等温部分，二级相变用影线标出

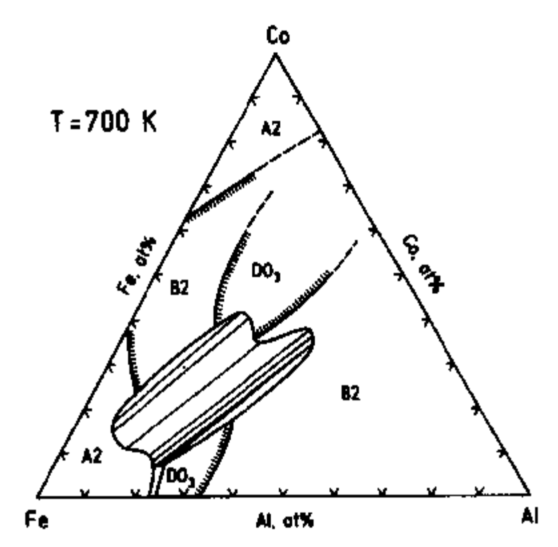


图 9-26 用方程组 (9-31)—(9-33) (Ackermann, 1988) 中的能量参数用 MC 方法计算的 T=700K 时三元 b. c. c. Fe—Co—Al 合金的相图的等温部分。二级相变用影线标出

既然这样的信息不能获得［甚至关于 α/γ (b. c. c. /f. c. c.) 平衡的信息也得不到]，Ackermann (1988) 也对 Fe—Co—Al 系统作了实验上的分析。这个实验工作是由计算来引导的，并且发现了所预期的混溶隙。这里仅作一种比较。图 9-27 表示了在一个正交区域 (vertical section) 内的由计算和实验得到的混溶隙。这个混溶隙碰巧是准二元的（联络线在区域内），真实的混溶隙一直存在到比计算所预期的略高的温度处。在计算中总是出现在三临界点附近的“角”，由于弹性效应也许不会出现在实验中。在处于临界点附近共格的二相微结构的情形，这种效应不能被忽略［对这些效应的讨论见，例如，Williams (1980，1984)；Cahn 和 Larche (1984)]。计算与实验结果之间符合得相当好，并且符合的质量与二元系统的结果一样好，在二元系统中我们同样必须面对结果上的差异（例如，图 9-23 中的 Fe—Al 系统)。

• p. 544 •

9. 6. 5. 5 结束语

上面讨论的例子代表了大部分的可用这些技术分析的真实系统。具有 10 个凝固相的二相区域显示出随组分和温度的奇异变化关系。氧化物系统也有类似的发现，例如，Burton，1984，1985；Burton 和 Kikuchi，1984；Kikuchi 和 Burton，1988。这种性质已被用于发展特殊材料，例如磁性材料领域。在这方面从第一次的实验发现，理论研究到技术优化之间只花了很短的时间（例如，Inden，1987)。

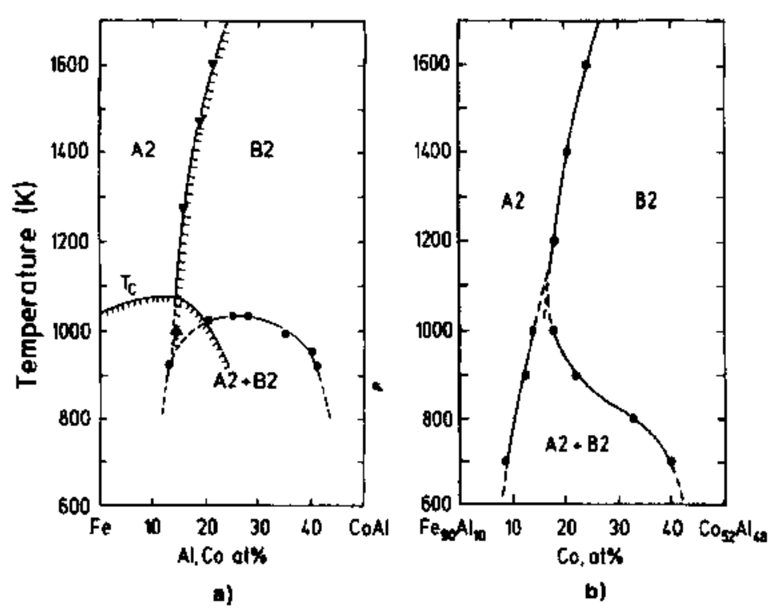


图 9-27 根据实验结果和 MC 模拟的结果表明作为组分函数的二元混溶隙的相图的正交部分（Ackermann，1988）。(a) 实验结果：(•) 混溶隙，(▼) lro 的临界温度，(b) 用 MC 方法计算的结果：(•) 混溶隙和 lro 的临界温度

到目前为止象点近似这样更简单的研究方法已极大地刺激了这些技术的发展。造成这种情况的很大一部分原因是由于这种不同寻常的的事实：在 b.c.c. 合金中，临界温度和相界有时可以用这种方法比 CVM 或 MC 方法更好地再造。图 9-28 对应于 A2/B2 相变情形说明了这一点，在图中，对应于这个温度具有极大不同交换能的绝对值的几个合金系统以约化的比例给出了临界温度。对于点近似实验数据与曲线符合的非常好。然而需要强调的是，对于 f.c.c. 点阵，或者一般地，对于具有“阻止”效应（也就是说，邻近层不能仅被不同的配对填充）的点阵这是不正确的。处理越复杂就越有效，并且能描述和预期那些所有的高度依赖于关联的性质。这在点近似中是不可能的。

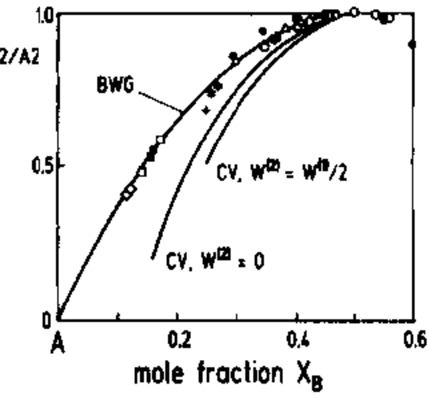


图 9-28 二级相变 A2/B2 的临界温度。约化比例 $\tau^{B2/A2}=T^{B2/A2}_{(x_B)}/T^{B2/A2}_{(x_B=0.5)}$ 实线：模型计算，BWG＝点近似，CV＝四面体近似下的 CVM 得到的值。实验值：(°) c_p，V Mn (Suzuchi 和 Hagiwara，1975)；(•) 中子散射，Fe—Co (Oyedele 和 Collins，1977)；(＊) c_p，Fe—Al (Eguchi 等，1967)；(＋) TEM，Fe—Al (Swann 等，1972)；中子散射 (△)，Fe—Al (Inden 和 Pepperhoff，1990)，(□) 中子散射，Fe—Si (Inden 和 Pitsch，1972)，(■) c_p，Fe—Si (Ettwig 和 Pepperhoff，1972)；(◇) TEM，Fe—Si (Schlatte 和 Pitsch，1975，1976)

• p. 545 •

现在我们可以得出结论，CVM 和 MC 技术可以为正确讨论固溶体平衡态的统计性质提供足够精确的处理方法。利用计算机，这些技术可以迅速普及，并获得广泛应用。至于能量参数仍存在一些问题。根据电子理论，这些参数很可能依赖于组分，而对温度的依赖似乎仅限于磁性系统。

在那些同质 sro 态可以产生并被加以分析的情

况下漫散射技术可以提供结果。这大大限制了待处理的系统的数量，并且在很宽的组分范围内几乎不能使用这种方法。另外，这种技术并非很容易就能得到，而且对数据的计算需要复杂的知识，所以可以预计在近期不会有广泛的数据基础。同时我们建议对发展和优化材料感兴趣的冶金学家去用恒定能量参数尝试统计模型，这个模型至少对那些如用 Fe—Co—Al 说明过的所有系统能给出整体的描述。

• p. 546 •

9.7 附　　录

表 9-12　f. c. c. 点阵超结构

名称[1]	空间群	基矢[2]	等价位置 位置	占位
A1 (Cu)	Fm3m	$\boldsymbol{a}=a_0$ {1 0 0}	(0 0 0; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2)	A/B
A_5B	B2/m	$\boldsymbol{a}=a_0/2\ [1\ \bar{1}\ 2]$	(0 0 0; 1/2 0 1/2) +	
图 9-29[3]		$\boldsymbol{b}=a_0/2\ [2\ \bar{2}\ 2]$	(0 0 0)	2B
		$\boldsymbol{c}=a_0/2\ [3\ 3\ 0]$	(0 1/2 0)	2A
			(0 0 ±1/3)	4A
			(0 1/2 ±1/3)	4A
D1a (Ni_4Mo)	14/m	$\boldsymbol{a}_1=a_0/2\ [3\ \bar{1}\ 0]$	(0 0 0; 1/2 0 1/2) +	
图 9-30		$\boldsymbol{a}_2=a_0/2\ [1\ 3\ 0]$	(0 0 0)	2B
		$\boldsymbol{c}=a_0/2\ [0\ 0\ 2]$	$(x\ y\ 0;\ \bar{x}\ \bar{y}\ 0;\ \bar{y}\ x\ 0;\ y\ \bar{x}\ 0)$	8A
			$x=a_0\sqrt{2/5}\ y=a_0/\sqrt{10}$	
$L1_2$ (Cu_3Au)	Pm3m	$\boldsymbol{a}=a_0$ {1 0 0}	—	
			(0 0 0)	B
			(1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2)	3A
—	P4/mmm	$\boldsymbol{a}_1=a_0\ [1\ 0\ 0]$	—	
		$\boldsymbol{a}_2=a_0\ [0\ 1\ 0]$	(0 0 0)	B
		$\boldsymbol{c}=a_0\ [0\ 0\ 1]$	(1/2 1/2 0)	A/B
			(1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2)	A
$D0_{22}$ (Ti_3Al)	14/mmm	$\boldsymbol{a}_1=a_0/2\ [0\ 1\ 0]$	(0 0 0; 1/2 1/2 1/2) +	
图 9-31		$\boldsymbol{a}_2=a_0/2\ [0\ 0\ 1]$	(0 0 0)	2B
		$\boldsymbol{c}=a_0\ [2\ 0\ 0]$	(0 0 1/2)	2A
			(0 1/2 1/4; 1/2 0 1/4)	4A
A_3B	Amm2	$\boldsymbol{a}=a_0 2\ [0\ 2\ 2]$	(0 0 0; 1/2 0 1/2) +	
		$\boldsymbol{b}=a_0/2\ [0\ \bar{1}\ 1]$	(0 0 0)	2B
		$\boldsymbol{c}=a_0/2\ [0\ 0\ 2]$	(0 0 1/2)	2A
			(1/4 1/2 1/4; 1/4 1/2 3/4)	4A
A_2B (Pt_2Mo)	Immm	$\boldsymbol{a}=a_0/2\ [1\ \bar{1}\ 0]$	(0 0 0; 1/2 1/2 1/2) +	
图 9-32		$\boldsymbol{b}=a_0\ [1\ 0\ 0]$	(0 0 0)	2B
		$\boldsymbol{c}=a_0/2\ [3\ 3\ 0]$	(0 0 ±1/3)	4A
$L1_0$ (CuAu)	P4/mmm	$\boldsymbol{a}_1=a_0/2\ [1\ 1\ 0]$	—	
		$\boldsymbol{a}_2=a_0/2\ [1\ \bar{1}\ 0]$	(0 0 0)	B
		$\boldsymbol{c}=a_0\ [0\ 0\ 1]$	(1/2 1/2 1/2)	A
$L1_1$ (CuPt)	$R\bar{3}m$	$\boldsymbol{a}_1=a_0/2\ [2\ 1\ 1]$	—	
图 9-33		$\boldsymbol{a}_2=a_0/2\ [1\ 2\ 1]$	(0 0 0)	B
		$\boldsymbol{a}_3=a_0/2\ [1\ 1\ 2]$	(1/2 1/2 1/2)	A
A_2B_2	141/amd	$\boldsymbol{a}_1=a_0\ [0\ 1\ 0]$	(0 0 0; 1/2 1/2 1/2) +	
图 9-34		$\boldsymbol{a}_2=a_0\ [0\ 0\ 1]$	(0 0 0; 0 1/2 1/4)	B
		$\boldsymbol{c}=a_0\ [2\ 0\ 0]$	(0 0 1/2; 0 1/2 3/4)	A

1 “Strukturbericht” 命名法；2 用 f. c. c. 结构矢量表示；3 图 9-29—9-34 表示 f. c. c. 原胞和超结构单胞。

表 9-13　b.c.c. 点阵超结构

名称[1]	空间群	基矢[2]	等价位置	占位
			位置	
A2 (Fe)	Fd3c	$\boldsymbol{a}=a_0$ {1 0 0}	—	A/B
$D0_3$ (Fe_3Al)	Fm3m	$\boldsymbol{a}_1=a_0$ [2 0 0]	—	
		$\boldsymbol{a}_2=a_0$ [0 2 0]	(0 0 0)	4B
		$\boldsymbol{a}_3=a_0$ [0 0 2]	(1/2 1/2 1/2)	4A
			(1/4 1/4 1/4; 3/4 3/4 3/4)	8A
	$F\bar{4}3m$	$\boldsymbol{a}_1=a_0$ [2 0 0]	—	4B
		$\boldsymbol{a}_2=a_0$ [0 2 0]	(0 0 0)	4B
		$\boldsymbol{a}_3=a_0$ [0 0 2]	(1/2 1/2 1/2)	4A
			(1/4 1/4 1/4)	4A/B
			(3/4 3/4 3/4)	4A
B_2 (CsCl)	Pm3m	$\boldsymbol{a}=a_0$ {1 0 0}	—	
			(0 0 0)	A
			(1/2 1/2 1/2)	B
B32 (NaTl)	Fd3m	$\boldsymbol{a}_1=a_0$ [2 0 0]	(0 0 0;0 1/2 1/2;1/2 0 1/2;0 1/2 1/2)+	
		$\boldsymbol{a}_2=a_0$ [0 2 0]	(0 0 0; 1/4 1/4 1/4)	8A
		$\boldsymbol{a}_3=a_0$ [0 0 2]	(1/2 1/2 1/2; 3/4 3/4 3/4)	8B

1 "Strukturbericht" 命名法；2 用 b.c.c. 结构矢量表示。

表 9-14　六角点阵超结构

名称[1]	空间群	基矢[2]	等价位置	占位
			位置	
A3	$F6_3$/mmc	$\boldsymbol{a}=a_0$ [1 0 0]	—	
		$\boldsymbol{b}=a_0$ [0 1 0]	(1/3 2/3 3/4)	2 (A/B)
		$\boldsymbol{c}=c_0$ [0 0 1]		
$D0_{19}$ (A_3B)	P63/mmc	$\boldsymbol{a}=a_0$ [2 0 0]	—	
		$\boldsymbol{b}=a_0$ [0 2 0]	6h (5/6 2/3 1/4)	6A
		$\boldsymbol{c}=c_0$ [1 0 0]	2c (1/3 2/3 1/4)	2B
B19	Pmma	$\boldsymbol{a}=c_0$ [0 0 $\bar{1}$]	—	
		$\boldsymbol{b}=a_0$ [0 1 0]	2f (1/4 1/2 5/6)	2A
		$\boldsymbol{c}=a_0$ [2 1 0]	2e (1/4 0 1/3)	2B
A_2B	$P2_1$/m	$\boldsymbol{a}=a_0$ [1 $\bar{1}$ 0]	2e (1/2 1/6 1/4)	A
		$\boldsymbol{b}=a_0$ [1 2 0]	2e (1/6 1/2 1/4)	A
		$\boldsymbol{c}=c_0$ [0 0 1]	2e (5/6 5/6 1/4)	B
A_2B hexagonal	p6m	$\boldsymbol{a}=a_0$ [1 $\bar{1}$]	2b (1/3 2/3)	A
(2-dim.)		$\boldsymbol{b}=a_0$ [1 2]	1a (0 0)	B

1 "Strukturbericht" 命名法；2 用 h.c.p. 结构矢量表示。

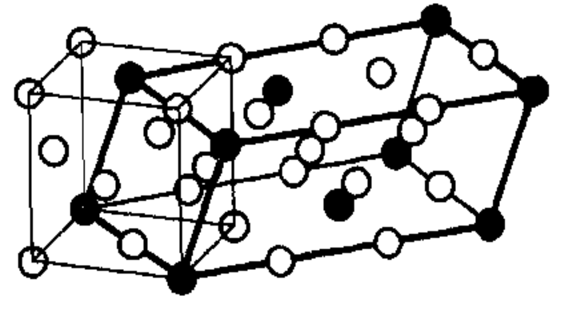


图 9-29 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 A_5B（B2/m）的单包

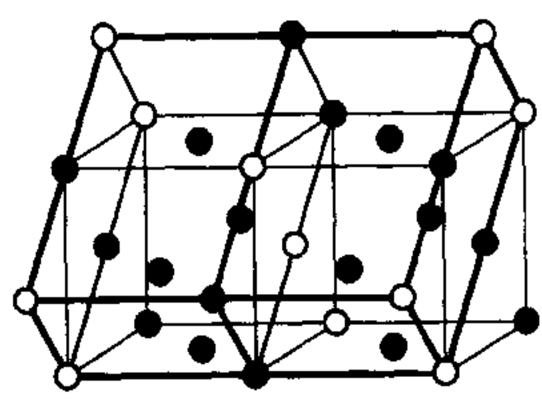


图 9-30 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 $D1_a$（Ni_4Mo）的单胞

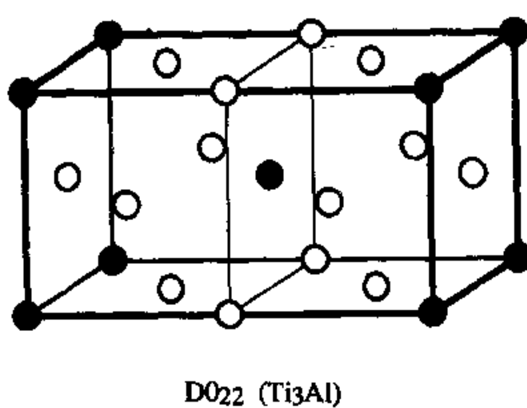


图 9-31 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 $D0_{22}$（Ti_3Al）的单胞

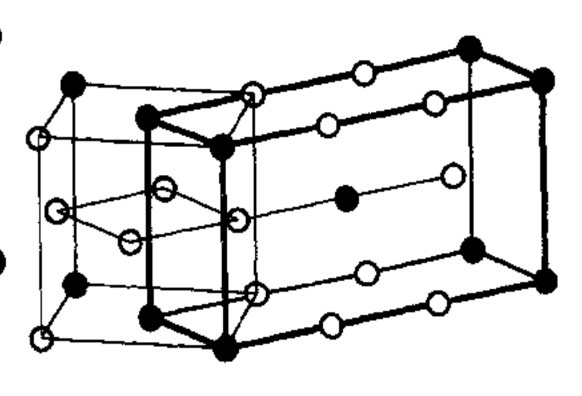


图 9-32 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 A_2B（Pt_2Mo）的单胞

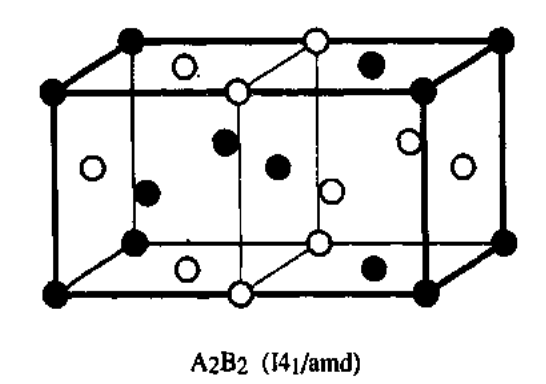


图 9-33 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 $L1_1$（CuPt）的单胞

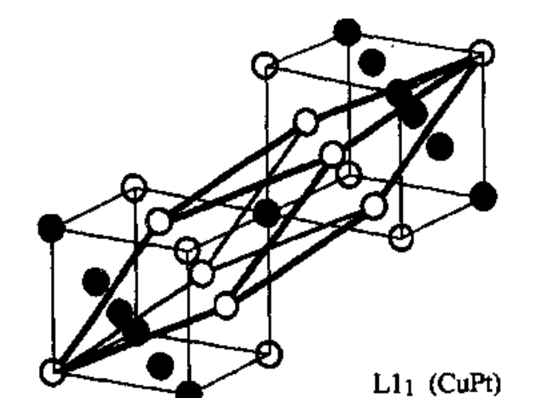


图 9-34 f.c.c. 原胞和用黑体线表示的超结构 A_2B_2（14/amd）的单胞

9.8 致　谢

G. Inden 感谢来自于 ONERA-Paris (法国) 的 A. Finel 博士在手稿准备中给予的非常有益的建议。9.2 节多元相关函数的概念是在 Dusseldorf 短暂停留中与他合作提出的。对 VCLA（美国）的 R. Kikuchi 教授和 LPTCM-Grenoble 的 C. Colinet 教授在 Dusseldorf 的 MPI 与作者合作期间所进行的讨论表示感谢。作者非常感谢 A. Finel 对手稿所作的最后关键性的审阅。最后感谢 F. Hinz 先生所提供的不断的帮助和技术支持。

9.9 参考文献

Ackermann, H. (1988), Thesis, RWTH Aachen, Germany.

Ackermann, H., Crusius, S., Inden, G. (1986), *Acta Metall.* *34*, 2311.

Ackermann, H., Inden, G., Kikuchi, R. (1989), *Acta Metall.* *37*, 1.

Allen, S. M., Cahn, J. W. (1972), *Acta Metall.* *20*, 423.

Allen, S. M., Cahn, J. W. (1973), *Scri. Metall.* *7*, 1261.

Allen, S. M., Cahn, J. W. (1982), *Bulletin Alloy Phase Diagrams3*, 287.

van Baal, C. M. (1973), *Physica 64*, 571.

Barker, J. A. (1953), *Proc. Roy. Soc. A216*, 45.

Bieber, A., Gautier, F. (1984a), *Z. Physik B57*, 335.

Bieber, A., Gautier, F. (1984b), *J. Phys. Chem. Soc. Japan53*, 2061.

Bieber, A., Gautier, F. (1986), *Acta Metall.* *34*, 2291.

Bieber, A., Gautier, F. (1987), *Acta Metall*, *35*, 1839.

Binder, K. (1976), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 5b: Domb, C., Green, M. S. (Eds.). New York: Academic Press.

Binder, K. (1979), in: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*: Binder, K. (Ed.). Berlin: Springer.

Binder, K. (1980), *Phys. Rev. Lett.* *45*, 811.

Binder, K. (1981), *Z. Physik B45*, 61.

Binder, K. (1985), *J. Comput. Phys.* *59*, 1.

Binder, K. (1986), in: *Advances in Solid State Physics*, Vol. 26: Braunschweig: Vieweg, pp. 133—168.

Binder, K., Heermann, D. W. (1988), *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Springer Series Solid State Sci.*, Vol. 80: Fulde, P. (Ed.). Heidelberg: Springer.

Binder, K., Lebowitz, J. L., Phani, M. K., Kalos, M. H. (1981), *Acta Metall.* *29*, 1655.

Binder, K., Kinzel, W., Selke, W. (1983), *J. Magn. Magn. Mater.* *31—34*, 1445.

Binder, K., Stauffer, D. (1984), in: *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical physics*: Binder, K. (Ed.). Berlin: Springer.

Bond, R. A., Ross, D. K. (1982), *J. Phys. F12*, 597.

Büth, J., Inden, G. (1982), *Acta Metall.* *30*, 213.

Burley, D. M. (1972), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2: Domb, C., Green, M. S. (Eds.). New York: Academic Press.

Burton. B. (1984), *Phys. Chem. Minerals11*, 132.

Burton. B. (1985), *Am. Mineralogist70*, 1027.

Burton. B., Kikuchi, R. (1984), *Am. Mineralogist69*, 165.

Cahn, J. W., Larché, F. (1984), *Acta Metall.* *32*, 1915.

Cahn, J. W., Kikuchi, R. (1979), *Acta Metall.* *27*, 1329.

Carlsson, A. E., Sanchez, J. M. (1988), *Solid State Comm.* *65*, 527.

Caudron, R., Finel, A., Solal, F. (1989), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 166: Shapiro, F. M., Moss, S. C., Jorgensen, G. D. (Eds.). Boston: Materials Res. Soc., p. 243.

Cenedese, P., Marty, A., Calvayrac, A. (1989), *J. de Physique50*, 2193.

Chesnut, D. A., Salsburg, Z. W. (1963), *J. Chem. Physics38*, 2861.

Clapp. P. C., Moss, S. (1966), *Phys. Rev.* *142*, 418.

Clapp. P. C., Moss, S. (1968), *Phys. Rev.* *171*, 754.

Colinet, C., Bessoud, A., Pasturel, A. (1989), *J. Phys. Condens. Matter 1*, 5837.

Colinet, C., Inden, G., Kikuchi, R. (1991), to be published in *Acta Metall.*

Connolly, J. W. D., Williams, A. R. (1983), *Phys. Rev. B27*, 5169.

Cowley, J. M. (1950), *Phys. Rev. 77*, 669.

Crusius, S., Inden, G. (1988), *Proc. Int. Symp. Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter, Kyoto 1987*: Komura, S., Furukawa, H. (Eds.). New York: Plenum.

Diep, H. T., Ghazali, A., Berge, B., Lallemand, P. (1986), *Europhys. Lett. 2*, 603.

Ducastelle, F., Gautier, F. (1976), *J. Phys. F6*, 2039.

Dünweg, B., Binder, K. (1987), *Phys. Rev. B36*, 6835.

Eguchi, T., Matsuda, H., Oki, K. (1968), *IEEE Trans. Magn. Mag-4*, 478.

Eguchi, T., Matsuda, H., Oki, K., Kiyoto, S., Yasutake, K. (1967), *Trans. Jpn Inst. Metals 8*, 174.

Ettwig, H. -H., Pepperhoff, W. (1972), *Z. Metallkde. 63*, 453.

Ferreira, L. G., Mbaye, A. A., Zunger, A. (1987), *Phys. Rev. B35*, 6475.

Ferreira, L. G., Mbaye, A. A., Zunger, A. (1988), *Phys. Rev. B37*, 10 547.

Finel, A. (1987), Thesis, University Pierre et Marie Curie, Paris.

Finel, A. (1984), *L'ordre et le Desordre dans les Materiaux*, Ecole d'Hiver Aussois 1984. Les Ulis: Editions de Physique.

Finel, A., Ducastelle, F. (1984), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 21: Phase Transformations in solids, Maleme (Crete) 1983.* Amsterdam: North Holland Publ.

Finel, A., Ducastelle, F. (1986), *Europhys. Lett. 1*, 135 and Erratum p. 543.

Flinn. P. A. (1956), *Phys. Rev. 104*, 350—356.

de Fontaine, D. (1979), in: *Solid State Physics*, Vol. 34: Ehrenreich, H., Seitz, F., Turnbull, D. (Eds.). London: Academic Press.

de Fontaine, D. (1984), in: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. 39: Koch, Liu, Stoloff (Eds.). Boston: Materials Res. Soc.

de Fontaine, D., Kikuchi, R. (1977), *Proc. NBS Workshop Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Gaithersburg 1977*, p. 999. Gaithersburg: National Bureau of Standards.

Fosdick. L. D. (1963), *Methods Comp. Phys. 1*, 245.

Gahn, U. (1982), *J. Phys. Chem. Solids 43*, 977.

Gahn, U. (1986), *J. Phys. Chem. Solids 47*, 1153.

Gahn, U., Sauthoff, G., Pitsch. W. (1984), in: *Decomposition of Alloys, the Early Stages, Acta-Scripta Metallurgica Conf. Proc.*, Haasen, P., Gerold, V., Wagner, R., Ashby, M. F. (Eds.). New York: Pergamon Press. p. 16.

Gautier, F. (1984), in: *High Temperature Alloys: Theory and Design*: Stiegler, P. O. (Ed.). New York: Am. Inst. Min. Engrs., p. 163.

Gautier, F., Ducastelle, F., Giner, J. (1975), *Philos. Mag. 31*, 1373.

Gehlen. P. C., Cohen. J. B. (1965), *Phys. Rev. A139*, 844.

Gerold, V., Kern. J. (1987), *Acta Metall. 35*, 393.

Golosov. N. S., Tolstick, A. M. (1975), *J. Phys. Chem, Solids 36*, 899.

Golosov. N. S., Tolstick, A. M. (1975), *J. Phys. Chem, Solids 36*, 903.

Golosov. N. S., Tolstick, A. M. (1976), *J. Phys. Chem, Solids 37*, 273.

Gonis, A., Zhang, X. G., Freeman, A. J., Turchi, P., Stocks, G. M., Nicholson, D. M. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4630.

Gonis, A., Turchi, P., Zhang, X, G., Stocks, G. M., Nicholson, D. M., Butler, W. H. (1989), in: *Atomistic Simulation of Materials.* Vitek, V., Srolovitz, D. J. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 15—28.

Gonis, A., Turchi, P. E. A., Sluiter, M., Pinski, F. J., Johnson, D. D. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 186*: Stocks, G. M., Giamei, A. F., Pope, D. P. (Eds.). Boston: Materials Res. Soc.

Gratias, D., Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1982), *Physica A113*, 315.

Guillermet, A. F., Hillert, M. (1988), *CALPHAD 12*, 337.

Gyorffy, B. L., Stocks, G. M. (1983), *Phys. Rev. Letters 50*, 374.

Hansen, M., Anderko, K. (1958), *Constitution of Binary Alloys.* New York: McGraw-Hill.

Hawkins, R. J., Robbins, M. O., Sanchez, J. M. (1986), *Phys. Rev. B33*, 5782.

Hijmanns, J., de Boer, J. (1955), *Physica 21*, 471.

Houtapple, R. M. F. (1950), *Physica 16*, 425.

Inden, G. (1975a), *Z. Metallkde. 66*, 577.

Inden, G. (1975b), *Z. Metallkde. 66*, 648.

Inden, G. (1977a), *Z. Metallkde.* *68*, 529.
Inden, G. (1977b), *J. de Physique38*, C7-373.
Inden, G. (1979), *Physica Status Solidi (a) 56*, 177.
Inden, G. (1983), *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 19. New York: Elsevier Publ. Co., p. 175.
Inden, G. (1987), in: *User Applications of Alloy Phase Diagrams*, Kaufman, L. (Ed.). Materials Park: ASM International, pp. 25—30.
Inden, G., Bruns, S., Ackermann, H. (1986), *Philos. Mag. A53*, 87.
Inden, G., Pepperhoff, W. (1990), *Z. Metallkde*, October.
Inden, G., Pitsch, W. (1972), *Z. Metallkde*, *63*, 253.
Jacobs, L., Rebbi, C. (1981), *J. Comput. Physics 41*, 203.
Johnson, D. D., Turchi, P. E. A., Sluiter, M., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Stocks, G. M. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 186: Stocks, G. M., Giamei, A. F., Pope, D. P. (Eds.). Boston: Materials Res. Soc.
Kalle, C., Winkelmann, V. (1982), *J. Stat, Physics28*, 639.
Kanamori, J. (1966), *Prog. Theor. Phys. 35*, 16.
Kanamori, J. (1979), *Int. Conf. on Modulated Structures*, *AIP Conf. Proc. 53*, 117.
Kanamori, J. (1984), *J. Phys. Soc. Jpn53*, 250.
Kanamori, J., Kakehashi, Y. (1977), *J. de Physique38*, C-7. 274.
Kaufman, L. (1990), *CALPHAD14*, 163.
Kear, B. H., Sims, C. T., Stoloff, N. S., Westbrook, J. H. (Eds.) (1970). *Ordered Alloys*, *Proc. 3rd. Bolton Landing Conf.* Claitors Publ.
Khachaturyan, A. G. (1978), in: *Progress in Materials Science*, Vol. 22. New York: Pergamon Press, pp. 1—150.
Kikuchi, R. (1950), *Phys. Rev. 79*, 718.
Kikuchi, R. (1951), *Phys. Rev. 81*, 988.
Kikuchi, R. (1974), *J. Chem. Phys. 60*, 1071.
Kikuchi, R. (1977a), *Acta Metall. 25*, 195.
Kikuchi, R. (1977b), *J. de Physique38*, C7-307.
Kikuchi, R. (1986), *Progr. Theor. Phys. Suppl.* 87, 69.
Kikuchi, R. (1987), *Physica142A*, 321.
Kikuchi, R., van Baal, C. M. (1974), *Scr. Metall. 8*, 425.
Kikuchi, R., Burton, B. (1988), *Physica B150*, 132.
Kikuchi, R., de Fontaine, D., Murakami, M., Nakamura, T. (1977), *Acta Metall. 25*, 207.
Kikuchi, R., de Fontaine, D. (1977), *Proc. NBS Workshop Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*, *Gaithersburg1977*, p. 967.
Kikuchi, R., Sato, H. (1974), *Acta Metall. 22*, 1099—1112.
Koch, C. C., Liu, C. T., Stoloff, N. S. (Eds.) (1985), *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys I*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 39. Boston: Materials Res. Soc.
Kudo, T., Katsura, S. (1976), *Prog. Theor. Phys. 56*, 435.
Kuroki, H., Matsuda, H., Eguchi, T. (1978), *Trans. JIM19*, 211.
Kutner, R., Binder, K., Kehr, K. W. (1982), *Phys. Rev. B26*, 2967.
Le, D. H., Colinet, C., Pasturel, A. (1990), presented at "XVI Journees d'etudes equilibres de phases", Marseille.
Lebowitz, J. L., Phani, M. K., Styer, D. F. (1985), *J. Stat. Phys. 38*, 413.
Lefebvre, S., Bley, F., Fayard, M., Roth, M. (1981), *Acta Metall. 29*, 749.
Li, Y. Y. (1949), *Phys. Rev. 76*, 972.
Li, Y. Y. (1949), *J. Chem. Phys. 17*, 447.
Liu, C. T., Taub, A. I., Stoloff, N. S., Koch, C. C. (Eds.) (1989), *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 133.
Livet, F. (1987), *Acta Metall. 35*, 2915.
Masumoto, H., Saito, H., Shinozaki, M. (1954), *Sci. Rep. RITU6*, 523.
Mikalopas, J., Turchi, P. E. A., Sluiter, M., Sterne, P. A. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 186: Stocks, G. M., Giamei, A. F., Pope, D. P. (Eds.). Boston: Materials Res. Soc.
Mohri, T., Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1985), *Acta Metall. 33*, 1171.
Mohri, T., Watanabe, K. (1988), *Trans. ISIJ28*, 783.
Mouritsen, O. G. (1984), *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena.* Berlin: Springer.
Newell, G. F. (1950), *Phys. Rev. 79*, 876.
Orehotsky, J., Schröder, K. (1974), *J. Phys. F4*, 196.
Oyedele, J. A., Collins, T. M. (1977), *Phys. Rev. B16*, 3208.
Pierron-Bohnes, V., Lefevbre, S., Bessiere, M., Finel,

A. (1991a), *Acta Metall.*, in press.

Pierron-Bohnes, V., Cadeville. M. C., Schaerpf. O., Finel, A. (1991b). *J. de Physique*, in press.

Priem. T., Beuneu, B., Finel, A., Livet, F., de Novion. C. H. (1989), *J. de Physique50*, 2217.

Priem, T., Beuneu, B., de Novion, C. H., Chevrier, J., Livet, F., Finel, A., Lefevbre, S. (1989). *Physica B156+157*. 47.

Reinhard, L. (1989). Thesis ETH Zürich.

Reinhard, L., Schönfeld, B., Kostorz. G., Bührer. W. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 166. Boston: Materials Res. Soc.

Richards. M. J., Cahn, J. W. (1971), *Acta Metall.* 19, 1263.

de Ridder, R., van Dyck. D., Amelinckx, S. (1980), *Phys. Status Solidi A61*, 231.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1978), *Phys. Rev. B17*, 2926—2936.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1980), *Phys. Rev. B21*, 216.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1981), in: *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II: O'Keefe, M., Navrotsky, A. (Eds.). New York: Academic Press.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D. (1982), *Phys. Rev. B25*, 1759.

Sanchez, J. M., Ducastelle, F., Gratias, D. (1984), *Physica A128*, 334—350.

Sanchez, J. M., de Fontaine, D., Teitler, W. (1982), *Phys. Rev. B26*, 1465.

Saunders, N., Miodownik, A. P., Dinsdale, A. T. (1988), *CALPHAD12*, 351.

Schlatte, G., Pitsch, W. (1975), *Z. Metallkde. 66*, 660.

Schlatte, G., Pitsch, W. (1976), *Z. Metallkde. 67*, 462.

Schlijper, A. G. (1983), *Phys. Rev. B27*, 6841.

Schlijper, A. G. (1984), *J. Statist. Physics35*, 285.

Schlijper, A. G. (1985), *Phys. Rev. B31*, 609.

Schwander, P. (1990), Thesis ETH Zürich.

Schweika, W. (1987). in: *Proc. Nato ASI on "Alloy Phase Stability", Series E. Applied Science*, Vol. 163: Stocks, G. M., Gonis, A. (Eds.). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.

Schweika, W. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 166, Materials Res. Soc., pp. 249—254.

Schweika, W., Haubold, H. -G. (1988), *Phys. Rev. B37*, 9248.

Sigli, C., Sanchez, J. M. (1985), *Acta Metall. 33*, 1097.

Sigli, C., Sanchez, J. M. (1986), *Acta Metall. 34*, 1021.

Sigli, C. (1986), Thesis, Columbia University.

Sluiter, M., Turchi, P. E. A. (1989a), in: *Alloy Phase Stability*: Stocks, G. M., Gonis, A. (Eds.). Kluwer Acad. Publ.

Sluiter, M., Turchi, P. E. A. (1989b), *Phys. Rev. B40*, 215.

Sluiter, M., Turchi, P. E. A. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 186: Stocks, G. M., Giamei, A. F., Pope, D. P. (Eds.). Materials Res. Soc.

Sluiter, M., Turchi, P. E. A., Fu, Zezhong, de Fontaine, D. (1986), *Phys. Rev. Lett. 60*, 716.

Sluiter, M., Turchi, P. E. A., Fu. Zezhong, de Fontaine. D. (1988), *Physica A148*, 61.

Sluiter, M. Turchi, P. E. A., Johnson, D. D., Pinski, F. J., Nicholson, D. M., Stocks, G. M. (1990), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 166., Materials Res. Soc. p, 225.

Solal, F., Caudron, R., Finel, A. (1989), *Physica B156+157*, 75.

Stoloff, N. S., Koch, C. C., Liu, C. T., Izumi, O. (Eds.) (1987), *High temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 81.

Suzuki, T., Hagiwara, H. (1975), *Metall. Trans. 6A*, 241.

Swann, P. R., Duff. W. R., Fisher. R. M. (1972). *Metall. Trans. 3*, 409.

Sykes, C., Wilkinson, H. (1937), *J. Inst. Metals61*, 223.

Taggart, G. B. (1973). *J. Phys. Chem. Solids34*, 1917—1925.

Terakura, K., Oguchi, T., Mohri, T., Watanabe. K. (1987), *Phys. Rev. B35*, 2169.

Tetot, R., Finel, A., Ducastelle, F. (1990). *J. Statist. Phys. 61*, 117.

Treglia, G., Ducastelle, F. (1980), *J. Phys. F10*, 2137.

Tso, N. C., Sanchez, J. M. (1989), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 133. Boston: Materials Res. Soc., pp. 63—68.

Turchi, P., Treglia, G., Ducastelle, F. (1983). *J. Phys. F13*, 2543.

Turchi, P. E. A., Sluiter, M., de Fontaine, D. (1987), *Phys. Rev. B36*, 3161.

Turchi, P. E. A. Sluiter. M., Pinski, F. J., Johnson.

D. D. (1990a), in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 186: Stocks. G. M., Giamei, A. F., Pope, D. P. (Eds.).

Turchi. P. E. A., Pinski, F. J., Howell, R. H., Wachs. A. L., Fluss, M. J., Johnson, D. D., Stocks. G. M., Nicholson. D. M., Schweika, W. (1990b), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 166, Materials Res. Soc. p. 231.

Wannier, G. H. (1950). *Phys. Rev. 79*, 357.

Warlimont, H. (Ed.) (1974), *Order-Disorder Transformations in Alloys.* Berlin: Springer.

Wei. S. H., Mbaye, A. A., Ferreira, L. G., Zunger, A. (1987), *Phys. Rev. B36*, 4163.

Whang. S. H., Liu, C. T., Pope, D. P., Stiegler, J. O. (Eds.) (1990). *High Temperature Aluminides and Intermetallics.* Warrendale: The Minerals Metals and Materials Soc.

Williams. R. O. (1980), *Metall. Trans. A11*, 247.

Williams. R. O. (1984), *CALPHAD8*, 1.

Yang, C. N. (1945), *J. Phys. Chem. 13*, 66.

Yang, C. N., Li, Y. Y. (1947), *Chin. J. Phys. 7*, 59.

Zorn, R., Heermann, H. J., Rebbi, C. (1981), *J. Comp. Physics23*, 337.

10 凝　固

Heiner Müller-Krumbhaar
Institut für Festkörperforschung der KFA, Jülich, Federal Republic of Germany

Wilfried Kurz
Département des Matériaux, EPFL, Lausanne, Switzerland
(刘俊明译　陈廷峰校)

目　录

符号与缩语表

a　距离
A　面积
A　振幅
$\hat{A}$　微分算符
a_l，a_K　常数
b　任意参数
$\hat{B}$　自伴微分算符
ΔC　混溶隙
C，C'　常数
C_E　共晶浓度
C_L，C_S，C_α 等　浓度量
c_p　恒压比热
d　原子长度，毛细长度
D　扩散常数
d_0　毛细长度
D_t　传输系数，扩散常数
D_T　热扩散系数
E_1（P）　指数积分
erfc　余误差函数
F　亥姆霍兹自由能
f　标度函数
g　吉布斯自由能密度
ΔG　吉布斯自由能变化
$\hat{G}$　单位表面单元自由能
G（$\{\xi_i\}$）　自由能
G_T　恒定温度梯度
$\boldsymbol{J}$　概率流
K　曲率
k　偏析系数，波数
k_B　玻尔兹曼常量
L　自然标度
l　外置长度，扩散长度
$\bar{l}$　层厚，扩散长度
L_m　熔化潜热
m_α，m_β　液相线或固相线斜率

N_i	组元 i 的颗粒数目
P	压力，Peclet 数
$\mathscr{P}$	主值
$P(\{\xi_i\})$	组态概率
q	波数，倒易长度
Q_{min}	极小功
r	核心半径，径向距离
$R(S)$	点 S 处局域曲率半径
R_0	曲率半径
r_c	临界半径
S	界面上的位置，熵
ΔS	熵变
T	温度
t	时间
Δt	时间变化
T_0	参考温度
T_E	共晶温度
T_I	界面温度
T_m	熔化温度
u	无量纲温度场或浓度场
U	能量
V	速度
V_a	最大速度，绝对稳定性
V_c	临界速度
v_R	生长速率
w	涨落概率
X_i，X_j	广延变量
Y_i，Y_j	强度变量
Z	配分函数
z	空间坐标
β	界面动力学
β_4	动力学系数的四重各向异性
γ	界面张力或界面自由能
Γ	固液界面能对比熔化熵之比
Γ_2	格林函数积分
Δ	过冷（负温度场 u 于无穷远处的值）
δ	局域浓度间隙，表面张力各向异性
ε	毛细长度各向异性的相对强度

$\zeta(x, t)$	界面偏移
η	坐标
θ	相对晶体学轴的取向角
Θ	坐标（x，t）的函数
$\kappa(s)$	迁移率
λ	界面间距，波长
$\Lambda(\sigma, \varepsilon)$	可解性函数
λ_2	侧向分枝波长
λ_f	最快模式波长
λ_s	稳定性长度
μ	化学势
ν_0	有效动力学预因子
ξ	变量
ξ_i	位置矢量
$\Delta\xi_i$	小法向位移
ρ	Ivantsov 半径
σ	标度函数
τ	变量
Ω	原子体积，原子面积
DLA	扩散限制聚集
DS	定向凝固
f	小面的
l. h. s.	左手侧
nf	非小面
PVA	水扬酸
r. h. s.	右手侧
SCN	丁二氰
WKB	奇异扰动的 WKB 方法

·p.557·

10.1 引　言

本章论及凝固，将讨论液固相变的基本机制。我们特别着重于研究凝固过程中界面或者凝固前沿向液相推进时液相和固相间界面形成的胞状和枝状形态。

我们对液固相变原子过程的理解尚不深入，所以我们的描述仍将停留在唯象水平上。像铸造或焊接这些大尺度过程显著依赖于实验设备，故会在本系列丛书的其它章节讨论(参见第15卷，第1至第3章)。

由此，我们将限于重点讨论那些处于某些重要的中间长度尺度上的现象。很明显存在某一微米(或直至毫米)量级上的自然尺度L，它是凝固过程中形成的微小晶态结构的量度。如按最简单的形式来表述的话，这一自然尺度就是典型材料性质规定的微观内秉尺度d与实验装置宏观构造来决定的外部长度l之几何平均$L\sim\sqrt{dl}$。液相和固相在接近凝固点附近其内秉长度是相当短的，为原子尺寸数量级或几个埃单位，这是因为凝固是一级相变。而相反实验装置给定的外部长度尺度在厘米到米的范围，其结果是获得上面提到的微米尺度。

如此时假定仅只这两个长度才重要，那么为什么会假定L是由几何平均来确定而非由算术平均来确定?一个很直观的论点是：凝固过程中固-液界面及相邻两相形成的形态源于两种“力”的竞争，一种力使均匀结构保持稳定而另一力则使之失稳。这里很明显，稳定力一定与内秉的原子级长度d有关，因为我们已提到它与材料内部或界面处的相关或共格长度相关。相反，我们必须将外部长度与失稳力联系起来。这又是很自然的假定，因为母相相变或失稳是因实验环境所导致。

现在已经很明显了，两“力”间的这种竞争结果应该表述为两代表量的乘积dl而不是它们的和，因为后者在两个长度很不相同时会改变它们的相对重要性。

必须承认，考虑到有许多参数控制着凝固过程的细节，这些论点未免被过分渲染了。不过注意到，到目前为止我们既没有针对任何特定过程提及d，l和L的相互关系，也没有定义其比例因子。从原理上讲可以赋予d和l以不同的指数，但幸运的是事情通常并非从一开始就那么复杂。

·p.558·

如果我们继续鼓足勇气沿这条不那么安全的道路再向前几步，我们就得以最终假定外部长度l(失稳力!)与凝固速率V有关，与热流或物质的扩散系数D联系起来就得出一长度$l\sim D/V$。由此立即就得到相变速率V与所形成形态的长度尺度L有如下关系：

$$VL^2\approx\text{常数} \tag{10-1}$$

令人极为惊奇的是我们没有谈及枝晶凝固、定向凝固或共晶凝固等任何具体过程就得到了这些过程中最有价值的方程!因此这里自然就有两处评注值得道出。首先，近年来对不同凝固模式的详细研究无外乎是试图抽取出这些过程共性和普适的特征。这样一些共性特征揭示了如上所及的具有相当普遍的自然过程的共同基础。其次，我们当然也忽略了这

些过程各自的具体特点。例如对定向凝固而言，已经知道其静态形态具有一可能的波长选择带，然而我们到现在尚不知是否或如何最终从这一选择带中选出那么一个特定波长。何况仅只有两个独立长度尺度的假设在许多情况下只是对具体问题很粗糙的简化。因此，我们不再沿这条泛泛而论之路走下去，而转而讨论一些具体模型，这些模型被认为至少是抓住了凝固过程形成的千姿百态之本质特征。

过去十年这些问题的理论研究已经取得了一些值得注意的进展。在罗列参考文献时我们则着重于近期所取得的进展，对早期工作已经有了一些很精彩的评述文章（例如，Langer，1980a；Kurz 和 Fisher，1984，1989）。

实验工作者或许最终会问为什么我们总是将大多数方程表述为无量纲标度形式，而不是每一步都明确地写出所有材料参数。其中一个原因当然是这样作会使得方程的形式比拖着那么多预因子要简单得多。不过，第二个也是更重要的原因是标度形式允许我们比较系统参数不同的实验变得简单得多。这些参数在方程中通常以某种组合方式出现，这样作将使之删除或相消。

10.2节将对基本理论要素作一概述，我们将从成核开始，然后导出正在推移的两相界面边界条件，最后讨论在推移边界下扩散方程的一般特征。随后的10.3节介绍基本实验技术。10.4节对过冷熔体中简单固体生长进行稍为详细一些的讨论。这将使我们得以掌握枝晶生长的现代知识。10.5节将讨论工业上重要的定向凝固过程。无需有枝晶生长的知识我们原则上就能够搞清楚临界生长速率之上胞状形态的演化。事实上，对应于简单正弦波胞的可选参数范围是很窄的，所以通常情况下所讨论的是深胞状甚至是枝晶形态范畴，这正是我们随后要讨论的内容。最后在10.6节我们将这些概念推广到具有共晶相图的合金体系之中并讨论随之出现的复杂现象。由于这一领域的理论发展仍然很快，我们这里的讨论肯定只是初步的。本章最后以补充性的评述来作结。

•p. 559•

10.2 一级相变的基本概念

要建立一个理论就必须利用某一物理量来区分材料在热力学平衡态下可能存在的不同相。这样的一个量称之为“序参量”，它通常应该对应于某广延热力学变量。固态与液态之不同可以用剪切模量来定义，它在相变点处不连续。此量描述的是两对相距很远的相邻原子对间在长程取向相关性上的差别。正常情况下所采用的却是限制性更强的平移有序概念，它由两点相关函数或者是散射实验中的布拉格峰来表述。

尽管这些不同的序参量概念会牵扯出许多“捉摸不定”的问题，特别是在涨落变得很重要的二维情况下更是如此，但是我们在本章中还是简单地假定存在某一物理量，它可以唯一地将一固态和一液态区分开来。这样的一个序参量例如可以是密度，它在熔化时会发生变化，就二元系统来说或者是成分。不过，我们还是愿意强调指出这些序参量只是因固液相变而变化的从属性物理量，而不是对称性学说意义上的基本序参量。对此问题更一般性的讨论请见第3章（Binder）和有关有序无序转变的文献（Brazovsky，1975；Nelson，1983）。

一级相变由序参量的不连续变化来表征。所有内秉长度尺度都很短，典型尺度为几个

原子直径的量级。我们或许可以因此而假设局域热平衡成立，热平衡具有局域意义上可明确定义的热力学量，如温度等，这些量在大尺度上的变化是光滑的。这样一些系统的界面将标志某些量的奇异性或不连续性，这些量例如可以是序参量或相关的化学势，不过这里温度作为空间位置的函数总是连续的。

10.2.1 成核

明确地满足局域平衡的一个特定结果就是存在可完整定义的介稳态，这对应于局域而不是广域的自由能极小。不过到目前为止我们忽略了热涨落。对一很大的封闭体系而言涨落（或对平均态的偏离）概率是

$$w \sim \exp(\Delta S) \tag{10-2}$$

这里 ΔS 为体系因涨落导致的熵变（例如参见 Landau 和 Lifshitz，1970）。定义 Q_{min}为促使热力学量出现这一变化的最小功，我们得到

$$\Delta S = Q_{min}/T_0 \tag{10-3}$$

这里 T_0为系统平均温度。注意到只要在涨落范围内这些广延量的变化较之整个系统对应量的变化很小，则这一关系即使在涨落很大时仍然有效。

考虑一介稳液相系统，其中涨落导致一小固相区形成，进一步假定液相只是稍稍处于介稳态边缘，则单组分体系在三维情况下就有众所周知的结果（Landau 和 Lifshitz，1970）

$$Q_{min} = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega}[\mu_L(P) - \mu_S(P)] + 4\pi r^2 \gamma \tag{10-4}$$

·p. 560·

此式与式（10-2）和（10-3）一起给定了一稍稍过冷液相中半径为 r 的球状固相核心可逆形成概率。这里 Ω 为原子体积，P 为压力，$\mu_L > \mu_S$ 为均匀系统中液相和固相化学势，γ 为表面张力或表面自由能（各向同性）。

这里应该说明几点。在导出式（10-4）时应用了微小偏离平衡态的概念，面式(10-2)和（10-3）在更广泛意义上仍然有效（Landau 和 Lifshitz，1970）。估计式（10-4）的适用范围发现，对大多数液体而言，它应该也适用于过冷非常大的情况，因为热传输或是独立于或是快于核心形成动力学（Ohno 等，1990）。因此式（10-4）的适用范围典型情况下终止于“失稳”区域附近，此时即使在忽略涨落的情况下介稳态也会失稳（参见 Binder，第七章）。

所以假定我们仍然处在可完整定义的介稳态区域，式（10-2）和（10-3）可以写成

$$w = \nu_0 \exp(-\Delta G/T_0) \tag{10-5}$$

注意到吉布斯自由能变化由式（10-4）给定，预因子 ν_0未知。这里我们也不对表面张力和表面自由能加以区分，虽然前者为张量而后者仅为标量（尽管它可能是各向异性的，在这里忽略不计）。当体系表面和体内部分未能保持平衡以致于诸如表面层原子数竟保持守恒时，表面张力和表面自由能间就有差别了。不过本章通篇我们都假定这方面保持完美的局域平衡，所以这种差别可以忽略不计。

式（10-4）和（10-5）对 r 的变化取极值就得到临界半径

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta\mu}\Omega \quad （三维情况） \tag{10-6a}$$

$$r_c=\frac{\gamma}{\Delta\mu}\Omega \qquad (\text{二维情况}) \tag{10-6b}$$

故而在 $r<r_c$ 时核心趋于萎缩，而在 $r>r_c$ 时它趋于生长，在 $r=r_c$ 时处于非稳平衡态。

导致核心形成的热涨落也会导致核心形状偏离平均球状形态。这使得式（10-5）中的预因子应进行幂律修正或者对指数项作对数修正（Voronkov，1983；Langer，1971）。

到目前为止的讨论仅只论及静态问题。因为涨落随时间而局域变化，式（10-5）或许可以解释为涨落出现的速率，及至在 $r=r_c$ 时临界核心的形成速率，随后假定核心不断生长直至新相占满整个体系。这就是经典成核理论。在复平面上通过解析连续性处理将得到这一理论非常漂亮的构造型式（Langer，1971）。更深入的工作包括式（10-5）中预因子的定义和接近 $r=r_c$ 时对动力学的更详尽的分析（Zettlemoyer，1969，1976）。

考虑那些来自其它来源的许多不确定性，诸如原子势作用范围及表面原子交互作用的变化等等之时，我们并不管它们，而是将它们全部归入式（10-5）中的有效动力学预因子 ν_0 中，有待实验来确定。

·p. 561·

10.2.2 界面推移

空间中序参数不同的两区（固态对液态）之间的界面在本章被处理为一阶跃的不连续性和一无限薄的介质。本节我们所推导的界面局域运动方程，在本章的其余部分将用作边界条件。

为简单起见考虑二维系统中一个一维界面。忽略原子结构，假定界面为一光滑连续线。在此线上距离为 a 的位置上标注一系列点，则我们可以定义这些点在法线方向上的速度为

$$V_i=\frac{\Delta\xi_i}{\Delta t} \tag{10-7}$$

这里 $\Delta\xi_i$ 为点 i 的微小法向位移。假定在某一时刻这些点都保持在固定位置 ξ_i 处，则对这一被限制界面可以定义一（被限制）自由能 $G(\{\xi_i\})$。相应组态的概率是

$$P(\{\xi_i\})=Z^{-1}\exp(-G/T) \tag{10-8}$$

其中温度 T 以 k_B 为单位，Z 是配分函数。由于总概率守恒，得到连续性方程

$$\frac{\partial P}{\partial t}+div_{(i)}(\boldsymbol{J})=0 \tag{10-9}$$

其中 $\boldsymbol{J}=\{J_i\}$ 为 i 空间的概率流

$$J_i=V_iP-D_i\frac{\partial P}{\partial\xi_i} \tag{10-10}$$

而散度取自同样空间。式（10-10）的第一项为一迁移，而第二项是传输系数为 D_i 的组成关系，导数项规定沿界面法向。我们现在假设局域平衡在长度尺度 a 内成立（即 $i\to i\pm1$），所以概率流为零

$$V_iP=D_i\frac{\partial P}{\partial\xi_i} \tag{10-11}$$

借助于式（10-7）和（10-8），我们立即得到

$$\frac{\partial\xi_i}{\partial t}=-\frac{D_i}{T}\frac{\partial G(\{\xi_i\})}{\partial\xi_i} \tag{10-12}$$

取连续性极限 $a\to 0$，我们得到所求方程的最后形式为

$$\frac{\partial\xi(S)}{\partial t}=-\kappa(S)\frac{\delta\hat{G}}{\delta\xi(S)} \tag{10-13}$$

这就是与时间相关的金兹堡-朗道方程 (Burkhardt 等，1977)。这里 S 表示界面上一位置，$\partial\xi$ (S) 为法向位移，$\delta/\delta\xi$ (S) 为变分，而 κ (S) 为"迁移率"，它可能与位置和取向有关。$\hat{G}$ 为单位表面自由能。

为了导得一明确的运动方程我们现在就 G 作一些明确的假定。设 $\hat{\boldsymbol{n}}_S$ 为界面法向，$\gamma(\hat{\boldsymbol{n}}_S)$为界面自由能，$\theta$ 为相对于晶轴的取向角，R (S) 为界面点 S 处的局域曲率半径，$A_{L,S}$为液态或固态所覆盖的面积。连界面在内的整个固液系统吉布斯自由能为

$$G_{tot}=\int_S dS\gamma+\int_{Liquid} dA_L g_L(\boldsymbol{x})+\int_{Solid} dA_S g_S(\boldsymbol{x}) \tag{10-14}$$

由此求得式 (10-13) 中的变分

$$\delta G_{tot}=\int_S dS\left[\frac{\delta\hat{G}}{\delta\xi}\right]\delta\xi(S) \tag{10-15}$$

·p. 562·

式中 $\delta\xi$ (S) 为界面在法向上一小的任意位移。上式更明确的形式为

$$\delta G_{tot}=\int_S\{\gamma\delta(dS)+dS\delta\gamma\}-\int_S dS\delta\xi(S)[g_L(S)-g_S(S)] \tag{10-16}$$

这里自由能密度 g 为每原子"体积"(或面积) Ω 的自由能。按通常做法，还必须由$\delta(dS)$和 $\delta\gamma$ 两项中求得 $\delta\xi$ 项。假定 γ 仅依赖于局域取向

$$\delta\gamma(\theta)=\frac{d\gamma}{d\theta}\delta\theta \tag{10-17}$$

而且

$$\delta\theta=\frac{d}{dS}\delta\xi;\quad \frac{d}{dS}=\frac{d\theta}{dS}\frac{d}{d\theta};\quad \frac{d}{dS}\theta=-\frac{1}{R} \tag{10-18}$$

我们得到

$$\delta\gamma(\theta)=-\frac{d\gamma}{d\theta}\frac{1}{R}\frac{d}{d\theta}\delta\xi \tag{10-19}$$

另一项则简单地表示为

$$\delta(dS)=\frac{1}{R}dS\delta\xi \tag{10-20}$$

将式 (10-19) 和 (10-20) 代入式 (10-16)，分部积分式 (10-19) 并与式 (10-15) 比较得

$$\frac{\partial\xi}{\partial t}\equiv V_\perp=\kappa(\theta)\left\{\Delta g(S)-\frac{1}{R}\left(\gamma+\frac{d^2\gamma}{d\theta^2}\right)\right\} \tag{10-21}$$

这就是在二维空间上一界面推移的显式局域方程，界面法向速度为 $V_\perp$，各向异性动力学系数为 κ (θ)，表面自由能为 γ (θ)，沿界面位置 S 处的自由能密度跃变为 $\Delta g=g_L-g_S$ (Burkhardt 等，1977)。这里的吉布斯自由能密度是对无曲率项干扰的无限大固态或液态而言的。对单组元体系，$\mu=g\Omega$，这里 μ 为各自相的化学势。向三维情况推广只需在式(10-21)中加上另一曲率项，故此式就包含两个主方向上的两个曲率和角度（对各向同性

的γ，只需将曲率$1/R$简单地变为$2/R$)。

现在我们已经能认识到两点有价值的结果。首先，如果式(10-21)中的{…}项为零，则有一个解$V_=0$。当曲率半径为有限的R时，这正对应于临界核心的情况，即式(10-6b)，只是这里是各向异性的$\gamma(\theta)$。这一方程因而决定了临界核心的形状，与Wulff构造相一致(Wulff，1901)。其次，当迁移率$\kappa(\theta)$很大时，为获得要求的法向速度$V_$，对平衡的偏离项{…}可能会很小。我们将尽可能应用界面平衡的简化表达

$$\Delta g \cong \frac{1}{R}(\gamma+\gamma'') \qquad \text{二维情况下} \tag{10-22}$$

不过也要注意到由于$\kappa(\theta)$有限引起的变化。这里双撇号表示式(10-21)所表述的导数。在许多情况下它似乎会因实验条件而调整。不过另一方面，我们对定量的$\kappa(\theta)$也是所知甚少。这里要提及的最后一点是我们假定了界面在平衡时是非小面化的。如果界面是小面化的，正如典型情况下晶体在低温下与其蒸气保持平衡的情况，则情况变得要复杂得多，至今尚未完全理解(Kashuba和Pokrovsky，1990)。

•p.563•

现在一般都相信小面化表面即使在驱动力很小时仍然将经历动力学粗糙化转变，所以在生长条件下出现的总是粗糙表面。上面所提及的概念一般说来按照有效模式表述尚是可行的。实际上，小面的尺度会落在实验所涉及的长度尺度范围内，但动力学区域的分析所涉及尺度却并不与此交叠。有关的理论工作最新进展可以在Krug和Spohn(1990)的文章中找到。

为了在本节对基本理论要素作完整的描述，我们将来讨论热或物质扩散传输对固液界面推进的影响(也请参见Langer，1980a)。

10.2.3 简单晶体形态的生长

a) 平界面

有关凝固的最简单模型莫过于在两个半空间分别充填密度不变的单组元液态和固态材料，它们为一平界面所分开。界面在熔化温度T_m处近似保持平衡(式(10-22))但以速率V沿正z方向向液态区延伸。在冷凝过程中潜热L_m必须传入过冷液相中，而固相温度仍然保持为T_m。

这时运动方程就是热扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial t}T(\boldsymbol{x},t)=D_T\nabla^2T(\boldsymbol{x},t) \tag{10-23}$$

方程的热扩散系数为D_T并满足合适的边界条件。在过冷液相的无穷远处温度保持$T<T_m$，T_m为界面温度。通过下面的变换用无量纲场u来代替温度场T将会非常方便

$$u(\boldsymbol{x},t)=\frac{T(\boldsymbol{x},t)-T_m}{(L_m/c_p)} \tag{10-24}$$

这里c_p为液相的恒压比热。注意，如果不是温度场或热场，而是有第二化学组份也在扩散，则可以采用类似的变换得到同样的无量纲方程。在10.5.2节将讨论这一问题。我们愿意强调这样的标度表述的重要性，因为这使得我们咋一看就可以得以比较不同参数条件下的实验结果。

按无量纲形式表述的运动方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}u=D_{\mathrm{T}}\nabla^2 u \tag{10-25}$$

边界条件为

$$u=u_{\infty}, \text{ 在 } z\to\infty \tag{10-26a}$$

$$u=0, \text{ 在界面处} \tag{10-26b}$$

到现在为止我们尚未确定界面运动如何与运动方程发生耦合。很明显，在以正比于速率 V 冷凝的过程中所产生的潜热必须通过扩散场传输离开界面。这就要求在界面处满足连续性方程

$$V=-D_{\mathrm{T}}\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\nabla u \tag{10-27}$$

又因为在本模型中仅涉及 z 轴，故

$$V=-D_{\mathrm{T}}\frac{\partial}{\partial z}u(z,t), \quad \text{在界面处} \tag{10-28}$$

因此生长速率正比于液相在界面处的扩散场梯度。还因为界面是运动的，我们可以方便地采用坐标变换，将坐标系从 $\{z,t\}$ 变换到随界面一起运动的坐标系 $\{z',t'\}$，界面处 $z'=0$

$$z'=z-\int_0^t V(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{10-29}$$

$$t'=t$$

·p. 564·

经过这一变换，扩散方程变为下述形式（为方便起见将上撇号去掉）：

$$\frac{1}{D_{\mathrm{T}}}\frac{\partial u}{\partial t}=\nabla^2 u+\frac{2}{l}\frac{\partial u}{\partial z} \tag{10-30}$$

它定义了一扩散长度

$$l\equiv 2D_{\mathrm{T}}/V \tag{10-31}$$

现在界面总是位于 $z=0$处，但边界条件式（10-26b）和连续性方程（10-28）仍然保持不变。

在 $\partial u/\partial t=0$时将式（10-30）和式（10-26）及（10-28）结合起来我们可以求得一静态解

$$u=\exp\left(-\frac{2z}{l}\right)-1;z\geq 0 \tag{10-32}$$

这一方程与所有固相都有 $u=0$ （$T=T_{\mathrm{m}}$）的假设是一致的。

这一方程描述了界面前方的扩散场。它从界面处的值按指数规律变化到液相很远处的值，所以扩散场有一特征“厚度” l。

应该注意的是我们没有用到式（10-26a）作为无穷远处的边界条件，不过从式（10-32）发现 $u=-1$事实上表明了所谓“单位过冷”，这对应于

$$T(z=\infty)=T_{\mathrm{m}}-(L_{\mathrm{m}}/c_{\mathrm{p}}) \tag{10-33}$$

本质上这是说液相和固相在熔化焓上的差别必须为两者在温度上的差别来补偿以保持系统在静态过程中总能量守恒。换句话说，如果式（10-33）不满足于式（10-26a），则这一过程无法获得静态的热场，即式（10-32）。另一方面，生长速率 V 无确定的值，它似乎可以任意取值。这一简并态实际上会为其它效应所消除，例如界面动力学（Collins 和 Levine，1985）或固相和液相的密度差（Caroli 等，1984），所以实际上系统会选择一确定的速率。

b）球状生长

表面张力在式（10-21）中已被考虑，通过研究球状晶体的生长最易于理解它有什么影响。为了使分析简单些，我们将引入所谓的“准静态近似”，即将式（10-25）的左边设为零。其物理意义是说虽然固相边界结构因连续性方程的速度相关性而随时间而变化，但是扩散场对此变化的调整却足够地快。当然，这一近似处理可以准确地给出静态解（如果静态解存在的话），而且，它还准确地判断出一个静态解的不稳定性，只要这一静态解不是 Hopf 型的(即它的临界本征值不是复数)。通常来说都假设只要扩散长度较之演化形态的其它长度为大，这一近似是合理的。

在球坐标中，运动方程就变为

$$\frac{1}{D_{\mathrm{T}}}\frac{\partial u}{\partial t}\approx 0=\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\}u \tag{10-34}$$

它是一简单的拉普拉斯方程。

半径为 $R_0(t)$ 的界面随时间推进。连续性方程要求

$$v_{\mathrm{R}}\equiv\frac{\mathrm{d}R_0}{\mathrm{d}t}=-D_{\mathrm{T}}\left.\frac{\partial u}{\partial r}\right|_{r=R_0(t)} \tag{10-35}$$

·p. 565·

关于边界条件，注意到对简单物质而言固相和液相化学势在熔点处斜率的差别是 $L_{\mathrm{m}}/T_{\mathrm{m}}$（Landau 和 Lifshitz，1970），因此

$$\Delta\mu=-L_{\mathrm{m}}(T-T_{\mathrm{m}})/T_{\mathrm{m}} \tag{10-36}$$

结合式（10-21）和（10-24），γ 为各向同性情况下的边界条件就变成

$$u\ (\text{interface})=-d_0K-\beta V \tag{10-37}$$

其曲率为

$$K=\begin{cases}2/R, & 3维\\ 1/R, & 2维\end{cases} \tag{10-38}$$

毛细长度为

$$d_0=\gamma T_{\mathrm{m}}c_{\mathrm{p}}/L_{\mathrm{m}}^2 \tag{10-39}$$

界面动力学系数为

$$\beta=\kappa^{-1}T_{\mathrm{m}}c_{\mathrm{p}}/L_{\mathrm{m}}^2 \tag{10-40}$$

上式可按式（10-21）及其评注向 γ 非各向同性的情况推广。

注意到在式（10-37）中生长边界有了曲率和非平衡特征，这与上述式（10-26b）所示的简单情况相反。在无穷远处我们规定

$$u_\infty=u(\infty,t)=-\Delta \tag{10-41}$$

这是一任意的无量纲过冷。此方程和式（10-24）一起对 Δ 作了定义。

结合式（10-35），（10-37）和（10-41），求得液相中式（10-34）的解简单地表示为

$$u(r)=-\Delta+\frac{R_0}{r}\left\{\Delta-\frac{2d_0}{R_0}\right\}\Big/\left\{1+\frac{\beta D_{\mathrm{T}}}{R_0}\right\} \tag{10-42}$$

这里我们利用了 $K=2/r$ 作为三维球面的曲率。

由此求得生长速率为

$$v_{\mathrm{R}}\equiv\frac{\mathrm{d}R_0}{\mathrm{d}t}=\frac{D_{\mathrm{T}}}{R_0}\left\{\Delta-\frac{2d_0}{R_0}\right\}\Big/\left\{1+\frac{\beta D_{\mathrm{T}}}{R_0}\right\} \tag{10-43}$$

可以看到在 $R_0(t)$ 很大时生长速率正比于过冷度 Δ

$$V_R \approx \frac{D_T}{R_0}\Delta\left(1-\beta\frac{D_T}{R_0}+\cdots\right) \tag{10-44}$$

也可以看到动力学系数 β 在半径很大，因而生长速率很小的极限情况下就不那么重要了。这在许多情况下证实了我们前面提出的平衡态近似，即式（10-22）。

我们在这里尚未讨论二元混合物的凝固。因为相图详细结构的重要性随之变得明显了，所以我们将这一题目推延到定向凝固一节中进行讨论。不过我们应该提到的是扩散场按无量纲形式来表述有其优点，如式（10-24）所作的那样。这些优点就是热传输情况下的一些结果可以直接移植到成分扩散的情况，虽然后者在边界条件上有很小的变化，并且这种变化使得问题的分析变得更为困难。

10.2.4 Mullins-Sekerka 不稳定性

现在我们将前面10.2.3节中的 a）和 b）节所作的处理结合起来，以便处理一原始平界面在生长过程中是否能保持平整的问题。结果表明一平界面随着向过冷液态推移会出现波动（Mullins 和 Sekerka，1963，1964）。

问题涉及的基本方程与前节 a）中式（10-30），（10-27）和（10-26a）几乎一模一样，但边界条件与式（10-26b）不同，所以我们现在必须考虑到，当我们沿平行于界面的 x 方向运动时界面对平面有偏离。所提供的边界条件为式（10-37），为简单起见我们设定 $\beta=0$。

·p. 566·

将界面对 $z=0$ 的偏离表示为 $\zeta(x, t)$，对应于小量起伏的情况我们简单地将曲率表示为 $K=-\partial^2\zeta/\partial x^2$，这里为同式（10-38）保持一致，$K$ 的符号规定为当固相向液相凸出时界面曲率为正。我们遵循 Langer（1980a）所采用的表示。

按准静态近似，为简单起见我们假定式（10-30）中的左边设置为零，这样作自然就得到了静态解式（10-32）。虽然在这里处理完全时间相关问题并不困难，只是所作的改进并未从本质上改变所得结果。我们将通过给平界面制造一小的正弦扰动的方法促使其解出现扰动

$$\zeta(x,t)=\zeta_k\exp(ikx+\Omega_k t) \tag{10-45}$$

与此类似在液相和固相中的扩散场也引入了一扰动

$$u(x,z,t)=\exp\left(-\frac{2z}{l}\right)-1+\hat{u}_k\exp(ikx-qz+\Omega_k t);$$
$$u'(x,z,t)=\hat{u}'_k\exp(ikx+q'z+\Omega_k t) \tag{10-46}$$

这里未加撇的形式是对液相的，加撇的式子是对固相的。将式（10-45）代入式（10-30）并设定 $\partial u/\partial t=0$，我们得到

$$\begin{aligned}-2q/l+q^2-k^2&=0\\ 2q'/l'+q'^2-k^2&=0\end{aligned} \tag{10-47}$$

将式（10-46）的 z 用式（10-45）的 $\zeta(x, t)$ 来代替，并将式（10-46）代入边界条件式（10-37），设 $\beta=0$，则得到

$$\hat{u}_k'=-2\zeta_k/l+\hat{u}_k=-d_0k^2\zeta_k \tag{10-48}$$

这里我们将式中的 exp（…）项针对 ζ 作了线性化处理。我们必须使用 $V_\zeta=2D/l+\partial\zeta/\partial t$ 而

不能再用式（10-27）给出的速度。借助于这一方程和与前相同的线性化处理，考虑到守恒律（10-27）[当ζ很小时实际上为式（10-28)]，我们得到

$$\Omega_k \hat{\zeta}_k = -D(2/l)^2\zeta_k + Dq\hat{u}_k + D'q'\hat{u}_k' \tag{10-49}$$

在 $kl \gg 1$或 $k \approx q \approx q'$的极限情况下，利用式（10-48）来消去$\hat{u}'_k$，利用式（10-47）来消去q，我们得到

$$\Omega_k = V(q-2/l) - (Dq+D'q')d_0k^2 \approx kV\left[1-\frac{1}{2}(1+D'/D)ld_0k^2\right] \tag{10-50}$$

这一公式描述了晶体生长过程中扩散控制形态形成的基本机制。虽然在一般情况下扩散趋向于促进均匀结构，但在现在的情形下却起完全相反的作用！这一情形易于理解；按正弦形式变形的界面向前凸出点在向液相耗散冷凝所释放的潜热时较之谷底处的点有更大的空间角度。所以这些位于谷底的点运动将被减慢。尖端之点与平均推移速率相比将被加速。

由此可知，该公式包括促进失稳部分和稳定化部分，前者导致 Ω_k 为正而后者为毛细力 d_0决定。稳定化作用在大的 k 值或短波长时最为显著；而在长波长处，由于向过冷液体中的扩散引起的失稳作用将占主导地位。

两者的分界线由乘积 d_0l 来界定，假定有 $D=D'$，分界线最为方便的表述形式为

$$\lambda_S = 2\pi/k_S = 2\pi\sqrt{d_0l} \tag{10-51}$$

这一定义表示为“稳定性长度”，它量度了界面处因扩散导致的起伏之典型长度大小，因为事实上对应于最快生长模式的波长为 $\lambda_f = \sqrt{3}\lambda_S$。这是在本章引言中提到的基本标度关系式（10-1）的第一个明确例证。

•p. 567•

10.3 基本实验工艺

在进一步讨论一些生长模式之前，我们先有选择地对几个最近的实验工作作一简短的评述，这些实验工作导致我们达到目前对问题的认识。

我们不准备对实验手段这一问题作详细周到的讨论；而只是叙述几个有代表性的实验工艺。也不特别给出讨论现有凝固过程的参考文献。我们的重点将放在晶体生长方面，因为到目前为止我们尚无成核机制的直接证据。对成核过程实验感兴趣的读者可以参考Perepezko 等（1987）的评述性工作。

存在有两类本质上不同的凝固方式，或者更一般地说是两类不同的相变方式(图10-1)。

i）自由生长（过冷或等轴式的)。

ii）强制生长（定向柱状晶的)。

对第一种情况（图10-1a)，熔体在转变为晶体之前保持过冷，直至成核过程被引入。盛装熔体的坩埚对结晶的催化效应必须比熔体中的异质颗粒要差才行。故此晶体在熔体中开始生长，其界面温度高于周围过冷液相的温度。热量向液相传送。所以固液界面前沿液相的温度梯度是负的，而在固相内部则由于最初的晶体相对于热边界层很小的缘故其温度梯度近似为零。

温度梯度近似为零。

第二种情况下的强制生长（图10-1b），固相和液相中的温度梯度都是正的，最新出现的固相要么是在与急冷模相接触而产生的或者是预先已经存在，例如就像激光处理表面的情况，此时生长在重熔后按外延方式进行。在方式 i）中成核对控制微观组织（晶粒尺寸）占主导地位，而在方式 ii）中成核的作用就显得次要了。

按这两类凝固方式分类的典型工艺过程兹列如下：

i）将熔体浇铸入导热性差的铸模（陶瓷）内，形成低的温度梯度，或者是加入孕育剂或是搅拌熔体，由此导致形成许多异质的或同质的核心；

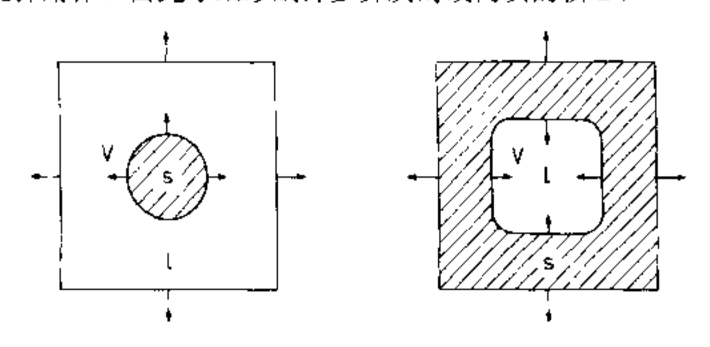


图10-1　在过冷熔体（a）和过热熔体（定向凝固）（b）中的生长。铸模外部的箭头表示热流，而在固液界面处的箭头表示生长方向

·p. 568·

ii）那些大热流传输的凝固过程的实现是通过诸如连续铸造、焊接、激光处理等方法、或者是通过加热熔体和冷却固体的方法来实现，就象诸如单晶生长或者布里奇曼式定向凝固实验那样（也请参见第15卷第1章）。

在自由生长时，熔体的过冷度 ΔT 是给定的，它决定了生长速率 V 和所形成的显微组织尺度（间距 λ 或尖端半径 R）。在定向生长时热流决定了等温线的推进速率，从而决定了生长速率。生长速率则相反而控制了界面温度（过冷）和显微组织尺度。要定量地比较理论和实验结果必须实验测量这三个变量（温度，生长速率和显微组织尺度），为此必须知道合金体系的许多材料参数，诸如固液界面能，扩散系数和稳态及介稳态相图等等。

所用的实验手段分为两类：获取相对来说低生长速率的方法和以得到高凝固速率为目标的方法。相应的实验装置差别很大，其中的一些要素兹后描述。

10.3.1　自由生长

低生长速率

自由生长时体系的过冷度 ΔT 或者熔体温度 $T_0=T_m-\Delta T$ 是给定的，生长速率 V 和显微组织尺度为因变量。过冷度很小从而生长速率很低时，如果所测物质为透明的，则所有三个变量都可以精确测量。不过与工业应用相关的凝固研究工作却以不透明金属的结晶为主要研究对象。

我们必须找到合适的透明模型物质，而不是直接研究金属系统的结晶。这些物质一般

来说是有机的"塑性晶体"，它们象金属一样晶体结构简单，熔化熵低（Jackson，1958）。其中一种物质的行为非常类似于金属且其各类性质已得到很好标定，它就是丁二氰(SCN)（Huang和Glicksman，1981)。Glicksman等利用这一材料得到了主要的结果。他们十分精细的实验操作不仅得到了当时最精确的实验测量结果，而且因揭示出观测结果与先前的理论间的差别而激发了有关结构形成可能机制的新思路。

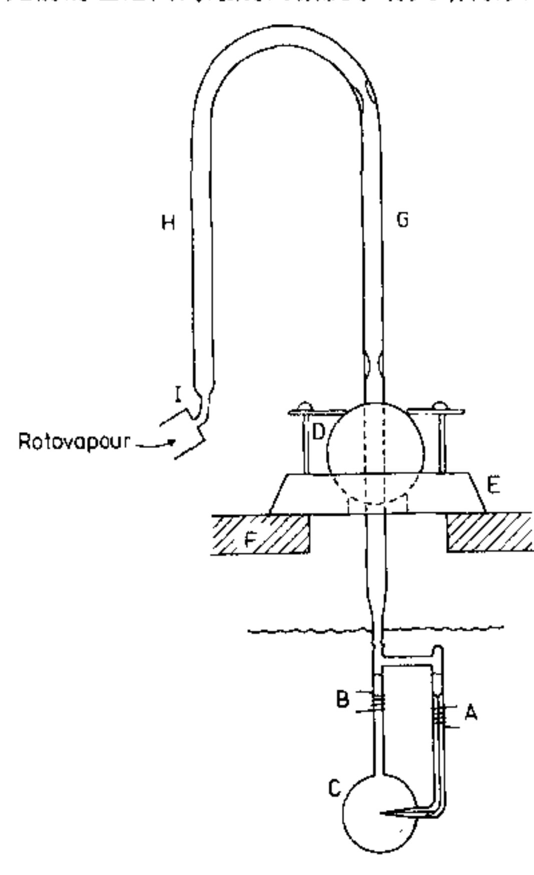


图10-2 有机枝晶自由生长的实验装置（Glicksman等，1976)。A和B为控制加热体；C为生长腔；D为倾斜和旋转装置；F为槽盖；G和H为区域熔炼管

图10-2所示为Glicksman等（1976）为研究自由枝晶凝固而建立的实验装置。材料在区域熔炼之后被引入生长腔（C）内，然后借助于加热体（A）和（B）来使其缓慢冷却以避免预先结晶发生。通过仔细调节加热体（A）使得生长从那里开始，一晶体通过腔（C）内的孔口得以生长。随后枝晶凝固自由地长入过冷液相之中，其形状、尺寸和生长速率依赖于过冷度大小，可借助于光学成像术来测量。为了选择合适的观测投影而，整个装置可以在(D)处平移、转动和倾斜。另外，在低温下对稀有气体也进行了一系列类似的实验（Bilgram等，1989)。

·p. 569·

在进行这类实验时避免出现热或溶质对流是非常重要的，因为这一传输机制的存在将改变实验结果并使之难于与扩散理论比较。Glicksman等(1988)已经揭示了热致对流对纯SCN枝晶生长形态的影响。图10-3清楚地显示出在过冷度小于1K时生长速率出现显著偏离，其中对流被认为加快了枝晶生长，这里V_D为纯扩散控制生长时的枝晶尖端速率。

Trivedi和Laorchan（1988）分析了过冷介质中另一类缓慢枝晶生长模式。他们对玻璃的结晶进行了有趣的实时观测。即使这些体系中的驱动力非常大，生长也因缓慢的扩散和粘附动力学而明显受到限制。

高生长速率

为了探讨驱动力非常大时的凝固行为，Willnecker等(1989)测量了深过冷Ni和Cu－Ni合金中的枝晶生长速率。成核事件因在超高真空环境中的悬浮熔化而得以避免。实验工作得到了300K以上的大过冷度，生长速率达到70m/s。虽然在此以前已有几位研究者也获得了同样高的过冷度，但是他们没有测定生长速率。借助于对深过冷试样进行高速摄影的技术也在Ni—Sn合金中得到了有趣的结果。这些结果是Wu等（1987）将熔体放入玻璃器皿中测得的。他们尝试过从照片上测定尖端半径。不过此时只能看到枝晶的热成像，而尖端生长为溶质扩散所控制。因此认为从热成像所测得的尖端半径比实际半径要大

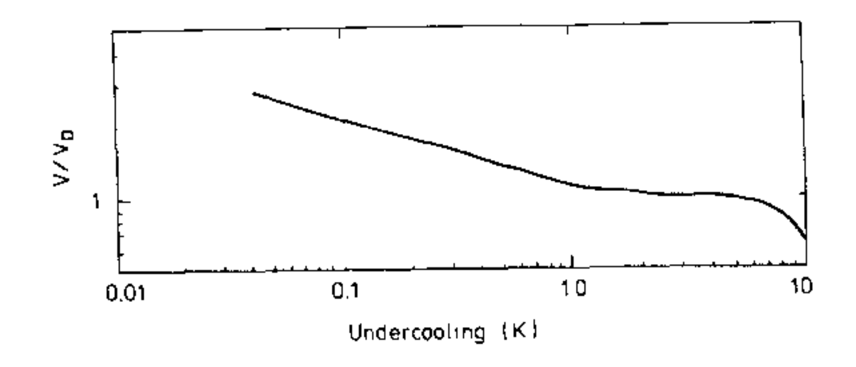


图10-3 实验测定的生长速率 V 与扩散理论预言的速率 V_D 之比随过冷度的变化（Glicksman 等，1988）

得多。

·p. 570·

10.3.2 定向凝固

小生长速率

在50年代对更好的半导体材料的需求刺激了定向生长技术如区域熔炼和布里奇曼生长方法的研究工作，我们对凝固的理解也加深了。随后，为制造单晶涡轮叶片而发展的定向铸造就成为重要的研究课题。图10-4所示为两类技术：Bridgman 型定向凝固和急冷板定向凝固的原理。前者（图10-4a）的优点是能够在很长尺度范围内获得恒定的生长速率和温度梯度，还允许在一定程度上对这两个重要参量分别进行控制。而后者的优点则表现在凝固研究的初期阶段曾深入揭示了生长过程机理。保持生长速率不变而改变温度梯度（或者相反）能够得到平面、胞状和枝晶形态，并研究其演化过程。借助于 Bridgman 型装置所

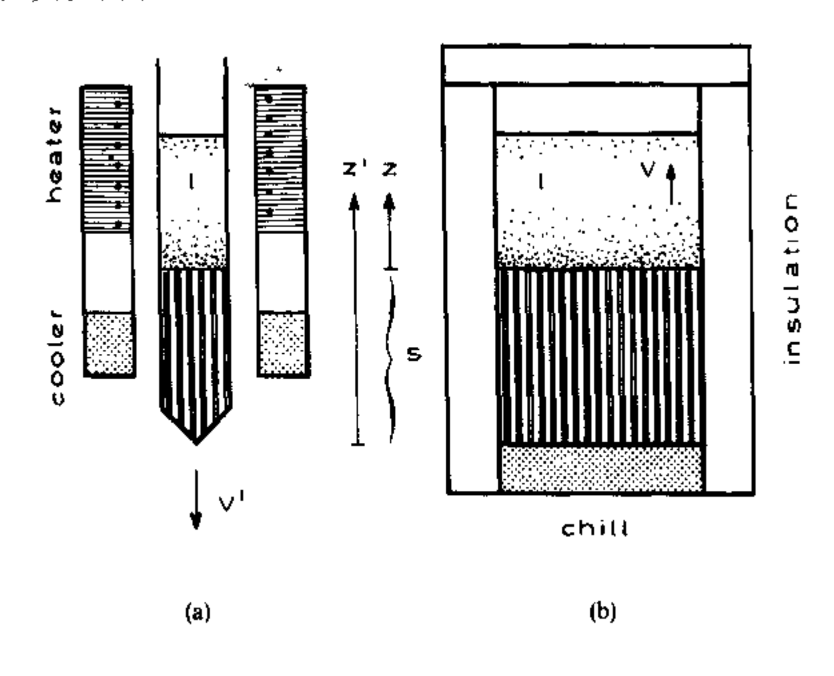


图10-4 定向凝固的基本方法；(a) Bridgman 型炉子和 (b) 定向铸造

进行的观测对一些重要概念（成分过冷，胞元生长等等）的提出起了很大的促进作用。Hunt 等（例如 Burden 和 Hunt，1974）的实验工作值得给予特别注意，因为其测量工作的质量已经达到了一个很高的水准。

更进一步说，有关定向共晶及其生长机制的工作也是借助于这一技术来进行的。在共晶凝固中，转变后的显微组织与生长界面观测到的尺度是相同的（相间距 λ），因此允许我们直接得出生长过程的有关结论。所以在不透明的金属中也容易确定这一重要的变量。然而，同样的事情对于前面讨论过的枝晶对应参量，即尖端半径 R，就不可能做到了。

•p. 571•

Bridgman 实验的一个缺点是由于热流量限制所采用的直径要小。这一限制在图10-4b 所示的过程中（定向铸造）可以避免，但此时变量 V 和 G 的分别控制就不可能了。因此，就科学研究的目的而言这一方法的意义不大。

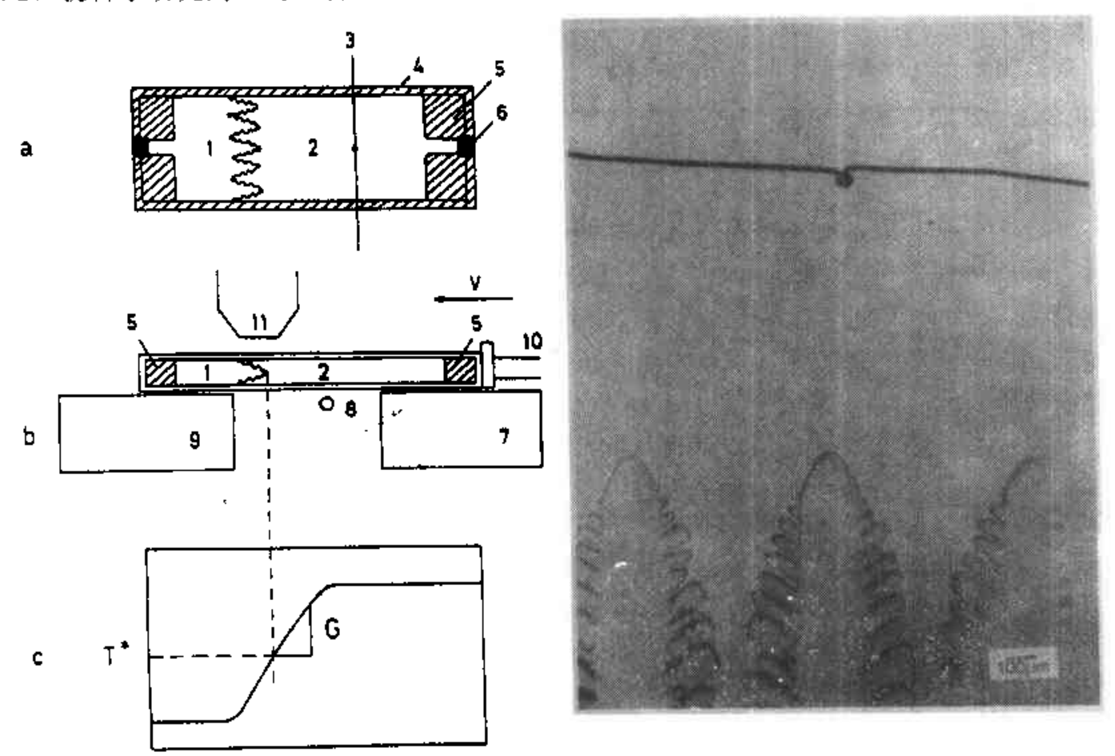


图10-5 在显微镜下观测透明物质定向凝固的生长单元示意图(a)、(b)(Esaka 和 Kurz，1985)。1 固态；2 液态；3 热电偶；4 单元；5 低熔玻璃；6araldite 胶；7和8加热体；9冷却体；10驱动机械；11显微镜。生长单元中的温度分布示于图(c)

图10-6 为测定尖端温度和温度梯度一枝晶列正接近一细小的热电偶。热电偶接头尺寸约为 50μm（Esaka 和 Kurz，1985）

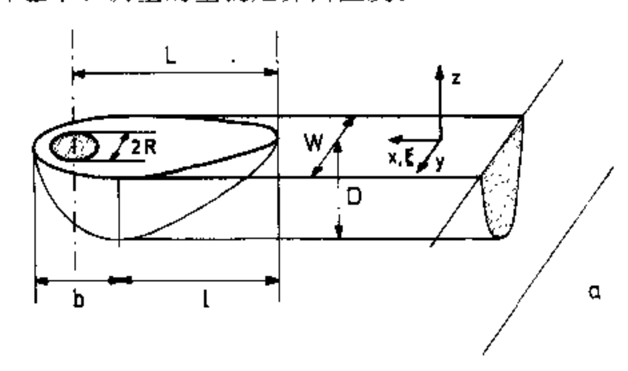
为了实时观测显微组织形成，也可以在图10-5所示类似于二维 Bridgman 仪的实验装置中使用塑性晶体。两块载玻片间充填有有机物，载玻片在一加热仪和冷却仪间移动以建立一恒定的温度梯度 G_T。它在一定范围内可以通过改变加热仪和冷却仪的温差和间距来控制。引入到合金中的细小热电偶可以测量界面温度以及液相和固相的温度梯度（Esaka 和 Kurz，1985；Somboonsuk 和 Trivedi，1985；Trivedi 和 Somboonsuk，1985；Trivedi 和

Kurz，1986)。

高生长速率

•p.572•

已经有人尝试提高 Bridgman 实验中的生长速率。第一个达到几个 mm/s 数量级的研究组是 Livingston 等(1970)。而要达到较之还高得多的生长速率，最好方法便是使用一稳定的高功率激光器来实现激光重新凝固。此时会形成一温度梯度非常陡的小熔池(对于一个厚度为100μm[①]的重熔薄层，温度梯度 G_T 可达5000K/mm 数量级)。显微组织凝固因而将被强制紧紧跟随着热流运动，而热流垂直于等温面(图10-7)。由此，即使是使用电子显微镜，知道了生长方向和激光扫描方向的交角 θ 以及激光束移动速率就可以求得局部生长速率(Zimmermann 等，1989)。注意到生长速率从衬度交界处的零值增加到表面处的最大值。这里唯一未知却也难以测量的量就是界面温度。



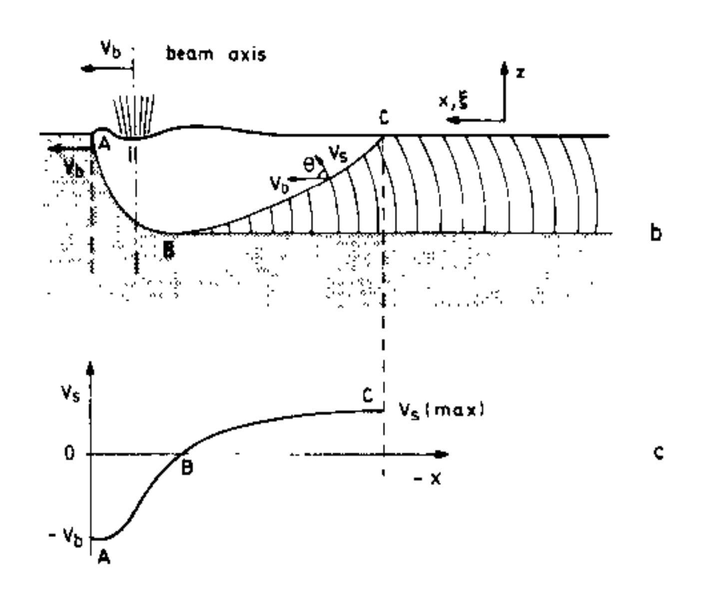


图10-7 激光池示意图 (a)，(b) 和局域界面速度示意图(c)。V_b 为激光扫描速度，V_s 为固液界面速度，它从池底部处的零值增加到表面处的最大值。W 和 D 分别为池的宽度和深度，θ 为生长方向和扫描方向的交角

① 原文为100mm，恐为笔误。——译者注

由此可知，在快速定向生长情况下人们可以决定凝固后的显微组织及其形成速率，还有池温以及快速过冷生长模式的生长速率。这两种情况下界面温度的测量在现时恐怕难以办到，只有借助于理论来求得。

10.4 自由枝晶生长

·p. 573·

枝蔓状（＝树状）生长晶体最为人熟知的例子就是雪花。每一朵雪花的六个主臂看起来非常相似但不同的雪花却展示出不同的形态（Nakaya，1954）。根据我们现在的理解，同一雪花各臂的相似性是每臂生长条件相似的标记，而各臂结构的变化则是外部生长条件随时间变化的标记。

为了建立一个理论，必须对这些环境条件作一些特定的假设。然而很遗憾的是雪花生长是一个非常复杂的过程，它包含有强烈各向异性的表面张力和动力学，以及热、水蒸气甚至是杂质的传输。为此，我们首先将大力简化模型假定。基于同样的考虑，已经作了一系列精密的实验来定量确认枝晶演化最重要的因素是什么。

最简单的情况下枝晶生长仅只要求在单组元过冷液体内有一固相核心，生长过程中固液界面释放出来的热量被传输到液相中。这正是10.2.3节论及一球体长人过冷的因而也是介稳态的液相中时所给定的条件。相对来说较直接了当的稳定性分析（Mullins 和 Sekerka，1963，1964；Langer，1980a）显示出当固体半径 R 长大到临界半径 $R_c=2d_0/\Delta$ 的几倍时它的形态就开始偏离球状。最近也完成了与时间相关的分析工作（Yokoyama 和 Kuroda，1988）。进一步演化这些变形部分将演化为本质上相互独立的枝臂，即初次枝晶。

这类枝晶生长是非常普遍的现象，在10.5节涉及定向凝固时这一点将会更清楚。这一现象还与被称之为扩散限制聚集的过程有关（有关评述请见 Meakin，1988；与晶体生长的关系请见 Uwaha 和 Saito，1990；Xiao 等，1988）。这些过程对原子加人推移界面的方式作了一些特定的假设，比如这些界面不那么容易允许表面原子的运动等等。另一个与此密切相关的问题涉及两相互不混溶流体间的粘性流动（Saffman 和 Taylor，1958；Brener 等，1988；Dombre 和 Hakim，1987；Kessler 和 Levine，1986c）。在10.5节我们对此有简短的叙述。

10.4.1 针状晶体解

本小节我们将研究一孤立的形状为针状的晶体在静态条件下长入过冷液相。当然，静态条件仅只在沿 z 方向按速度 V 移动的坐标系中才成立。对于单组分晶体，凝固潜热必须扩散到液相中去。

这一过程为热扩散方程式（10-25）所控制

$$0=\nabla^2 u+\frac{2}{l}\frac{\partial u}{\partial z} \tag{10-52}$$

这里我们采用了针对静态形态而言的无量纲方程式（10-30）以及扩散长度的定义式（10-31）。如果固相和液相中的扩散常数不同，我们必须采用两个扩散长度。对于法向速度而言界面连续性方程（10-27）为

$$V_{-}=-D_T\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\nabla u_L+D_T\cdot\hat{\boldsymbol{n}}\nabla u_S \tag{10-53}$$

这里下标 L 和 S 表示梯度按界面的液相侧和固相侧来取。这就是著名的“双边”模型 (Langer 和 Turski，1977)，由于采用同一扩散常数，也称为“对称”模型。不过，推广到扩散常数不同的情况，则很简单。

•p. 574•

已经分别在式（10-37）和（10-41）中导出了界面处的边界条件

$$u_1=-d_0K-\beta V \tag{10-54}$$

和无穷远处边界条件

$$u_{\infty}=-\Delta \tag{10-55}$$

应该注意一点，在这两个方程右边均可以加上一个像 Δ 这样的常数，除了在 u 场中也会出现这一附加常数外这样处理不会改变所得结果，在文献中常常采取这种处理方法。Δ 的定义容易从式（10-24）和（10-41）中得到。

一般而言由于晶体点阵的各向异性，毛细长度 d_0 以及动力学系数 β 都是各向异性的，但是它们之间并非有直接的联系 (Burkhardt 等，1977)。目前我们不妨假定 $\beta=0$，即界面动力学无限快。即使这样，式（10-54）中的曲率 K 仍然是界面轮廓的复杂函数。所以目前最简单的近似处理便是忽略掉边界条件右边的两项，这等于将表面张力设置为零。由此很简单边界条件就是一个常数（按我们的表示它为零）。

像扩散方程这样的二级偏微分方程在典型的正交坐标系中可以被分解，对于抛物状边界问题由此可以求得一封闭形式的解：三维空间中的旋转抛物面和二维空间中的简单抛物线。这就是著名的 Ivantsov 解（Ivantsov，1947）。

直接来研究这一问题的方法就是进行坐标变换，从笛卡儿坐标 $\{x, z\}$ 转变为抛物坐标 $\{\xi, \eta\}$，这里 z 为生长方向

$$\xi=(r-z)/\rho; \quad \eta=(r+z)/\rho$$

其中 r 为距原点的径向距离 $\sqrt{x^2+z^2}$，ρ 为一常数。将式（10-52）和（10-53）中的微分算子变换到 $\{\xi, \eta\}$ 坐标系之后 (Langer 和 Müller-Krumbhaar，1977，1978)，就立即可以看出 $\eta(\xi)=\eta_S=1$ 的界面即为问题的解，这证实了界面为抛物形状，ρ 为尖端处的曲率半径。

Ivantsov 半径 ρ 由下述关系式与过冷度 Δ 和扩散长度 l 联系起来：

$$\Delta=\begin{cases} Pe^{P}E_1(P) & 3维 \quad (10\text{-}56a)\\ \sqrt{\pi P}e^{P}\mathrm{erfc}(\sqrt{P}) & 2维 \quad (10\text{-}56b)\end{cases}$$

在 $\Delta \ll 1$ 时有

$$\Delta\approx\begin{cases} P(-\ln P-0.5772\cdots) & 3维\\ \sqrt{\pi P} & 2维\end{cases}$$

在 $\Delta \to 1$ 时其渐近形式为

$$\Delta\approx\begin{cases} 1-1/P & 3维\\ 1-1/2P & 2维\end{cases}$$

这里无量纲 Peclet 数 P 由尖端半径和生长速率的关系来定义

$$P=\rho/l=\rho V/2D \tag{10-57}$$

$E_1(P)$ 为指数积分

$$E_1(P)=\int_P^\infty \frac{e^{-t}}{t}dt \tag{10-58}$$

而 erfc 为余误差函数。

•p. 575•

式 (10-56) 可以解释为根据 Peclet 数来表述的过冷大小。这种解释非常有价值，因为在下面考虑表面张力时只需对针状晶体形状作很小的修正。因此式 (10-56) 在 $\Delta\approx10^{-1}$的典型实验过冷度下对非零表面张力的情形也是有效的。由此得出的一个重要结论便是只要过冷度用 Peclet 数来表述，下面将导出的标度结果将变得与维数 (2或3) 无关。

式 (10-57) 和 (10-48) 的一个基本的结论便是抛物状针晶的生长速率与其尖端半径成反比，但是针晶的速度并没有给定。为与实验结果比较，可将尖端形状与抛物线相拟合。再将抛物线的尖端半径与 Ivantsov 半径 ρ 来比较。由于表面张力效应，实际的尖端半径与拟合所得的抛物线的 Ivantsov 半径是不同的。在明确考虑表面张力效应之前我们先利用格林函数方法来求得问题的积分表示，对于分析和数值计算这一方法已被证明更有效 (Nash 和 Glicksman, 1974)。

不同空间和时间下的温度场 u ($\boldsymbol{x}$, t) 可以先通过将扩散方程的格林函数与热源和热阑的分布相乘，然后将乘积对整个时空空间积分来求得。具体到现在的情形，我们将具体求得 (Langer, 1987b)

$$u(\boldsymbol{x},z,t)=\int_{-\infty}^{t}dt'\int d\boldsymbol{x}'G(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}',z-\zeta(\boldsymbol{x},t')+V(t-t');t-t')\left\{V+\frac{\partial\zeta}{\partial t'}\right\} \tag{10-59}$$

其中在无限三维空间介质中扩散过程的格林函数 (对称情形) 为

$$G(\boldsymbol{x},z,t)=\frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}}\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{x}|^2+z^2}{4Dt}\right) \tag{10-60}$$

而 ζ 为界面沿 z 方向的坐标。方程中源项 {…} 很明显就是在参考系中沿 z 方向以速度 V 移动的界面。方程已经考虑了守恒律和界面处的连续性。还有，此方程在空间各处都有效，特别是在界面 $z=\zeta$ ($\boldsymbol{x}$, t) 处，此时式 (10-59) 的左边已设定与式 (10-54) 相等。注意到这里假定了 u 在无穷远处为零，所以在方程的左边必须加上 Δ。

在二维情况下满足静态条件时方程可以重写为 (Langer, 1987b)

$$\Delta-\frac{d_0}{\rho}K\{\zeta\}=P\Gamma_2\{P, x, \zeta(x)\} \tag{10-61}$$

其中

$$\Gamma_2\{P,x,\zeta(x)\}=\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty\frac{dy}{y}\int_{-\infty}^{\infty}dx'\exp\left\{-\frac{P}{2y}[(x-x')^2+(\zeta(x)-\zeta(x')+y)^2]\right\} \tag{10-62}$$

另外，已经揭示出 (Pelce 和 Pomeau, 1986) 借助于抛物状 Ivantsov 解

$$\zeta(x)\to\zeta_{IV}=-\frac{1}{2}x^2 \tag{10-63}$$

可以求得

$$P\Gamma_2\{P,x,\zeta_{IV}(x)\}=\Delta$$

它与 x 无关，而 Δ 由式（10-56b）给出。注意到从式（10-59）一直到式（10-61）我们都用 $x\rho$ 来代替 x 等，这与式（10-57）的标度形式相呼应。

现在我们开始考虑非零的毛细长度 d_0，即式（10-39），我们先将其推广到各向异性情形

$$d_0 \to d = d_0(1-\varepsilon\cos 4\theta) \tag{10-64}$$

·p. 376·

其中 θ 为界面法向与 z 轴的交角（二维空间的四次对称各向异性），$\varepsilon>0$为各向异性相对强度。这一表述形式来自于对各向异性表面张力所作的如下假设：

$$\gamma = \gamma_0(1+\delta\cos 4\theta) \tag{10-65}$$

由它通过式（10-22）可给出 $\varepsilon=15\delta$。这里要注意的是决定系统行为的是刚度 γ'' 而不直接是 γ。按照 Ivantsov 抛物线，角度 θ 与 x 的关系为

$$d = d_0 A(x);\quad A(x) = 1-\varepsilon+\frac{8\varepsilon x^2}{(1+x^2)^2} \tag{10-66}$$

而与 $\zeta_{\mathrm{IV}}(x)$ 的偏差可以表示为

$$-\frac{d}{\rho P}K\{\zeta\} = \Gamma_2\{P,x,\zeta\} - \Gamma_2\{P,x,\zeta_{\mathrm{IV}}\} \tag{10-67}$$

为方便起见我们将一些参数组合在一起构成一无量纲的量 σ

$$\sigma = \frac{2Dd_0}{\rho^2 V} = \frac{d_0}{2DP^2}V \tag{10-68}$$

由此，式（10-67）的左边就变成

$$-\frac{d}{\rho P}K = -\sigma AK \tag{10-69}$$

曲率如常表示为

$$K\{\zeta\} = -\frac{\partial^2\zeta/\partial x^2}{[1+(\partial\zeta/\partial x)^2]^{3/2}} \tag{10-70}$$

此时我们应该清楚了式（10-68）中参数 σ 非常重要，因为它是式（10-61）和（10-67）中偏差的乘积。更为重要的是我们可以认为界面的最终形态 $\zeta(x)$ 对材料性质和实验条件的依赖只需用这个参数 σ 来表现（在模型假定范围内），它是 P 和 ε 的函数

$$\sigma = \sigma(P,\varepsilon) \tag{10-71}$$

参数 σ 的重要性在先前各向同性情形所进行的稳定性分析中已经认识到（Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1978，1980）。不过后来已经清楚各向异性对决定 σ 的值尤为关键。这是说 $\varepsilon\to 0$ 意味着 $\sigma\to 0$，即没有各向异性就没有静态针状解存在。

现在我们简要地介绍一下对式(10-67)的分析结果。分析中一定程度上考虑了这一奇异扰动理论的细节，不过我们在此不得不省略它们。Kruskal 和 Segur（1985）建立了这一基本方法，而枝晶生长的第一个标度关系是由边界层模型求得的（Ben Jacob 等，1983，1984）。对这一问题数学方面的介绍可在 Langer 的讲义里找到（1987b），下面的介绍也基于此。而数学上最漂亮的解（非线性的）似乎是由 Ben Amar 和 Pomeau（1986）给出的。为方便起见我们已经勾画出的是一个稍为早些的线性化形式的解，而非线性处理的结果基本上是相同的。

在线性近似下求式（10-67）的解，我们从第一级展开式开始

$$\zeta_1(x)=\zeta(x)-\zeta_{IV}(x) \tag{10-72}$$

在小 Peclet 数极限下，采用变换

$$\zeta_1(x)=(1+x^2)^{3/4}Z(x) \tag{10-73}$$

给出

$$(\hat{B}+\hat{A})Z(x)=\sigma/(1+x^2)^{3/4} \tag{10-74}$$

其中 $\hat{B}$ 为自伴微分算符

$$\hat{B}=\sigma\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{(1+x^2)^{3/4}}{A(x)}+0(\sigma) \tag{10-75}$$

且

$$\hat{A}Z(x)=\frac{(1+x^2)^{3/4}}{2\pi A(x)}\cdot\mathscr{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x'\frac{(x+x')(1+x'^2)^{3/4}}{(x-x')\left[1+\frac{1}{4}(x+x')^2\right]}Z(x') \tag{10-76}$$

·p. 577·

其中 $\mathscr{P}$ 表示主值。

式（10-76）中的积分核除预因子 $A(x)^{-1}$之外是反对称的。方程（10-74）的解析解尚未找到，所出现的非齐次性要满足的一个必要条件是它应该与伴随齐次问题的零本征矢量 $\tilde{Z}(x)$正交

$$(\hat{B}+\hat{A}^+)\tilde{Z}(x)=0 \tag{10-77}$$

以使得

$$A(\sigma,\varepsilon)\equiv\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\frac{\tilde{Z}(x)}{(1+x^2)^{3/4}}=0 \tag{10-78}$$

事实上这已经是非齐次方程可解的充分条件，但它却并不那么简单。

应用WKB 方法可以求得 $\tilde{Z}(x)$的一个解，对于 WKB 方法我们推荐参阅文献(Kessler 等，1987，1988；Langer，1987b，Caroli 等，1986a，b)。可解性条件式（10-71）和(10-78)给出的结果是在 $P\to0$和 $\varepsilon\to0$的极限条件下参数 σ 对各向异性 ε 的依赖关系应满足

$$\sigma\approx\sigma_0\varepsilon^{7/4} \tag{10-79}$$

其中常数预因子 σ_0大约为1。

式（10-79）与式（10-68）一起就构成了毛细各向异性 $\varepsilon>0$的针状晶体的解。这里请再次注意到 ε 为毛细长度的各向异性，它与表面张力的各向异性式(10-65)差一个因子。严格说来对应于动力学上不稳定的缓慢推进的扁平针状晶之解不只是一个而是无穷多个。在这些解中只有推进最快的那一个对尖端分叉涨落才是稳定的，它或许就是“可观测的”针状晶，正如式(10-79)所表述的。在实际进行比较时最好是将实验数据与式(10-61)的数值结果进行比较，因为式（10-79）的应用范围似乎限制在 ε 很小的情况（Meiron，1986；Ben Amar 和 Moussallam，1987；Misbah，1987)。这在下一节中将进一步讨论。最后值得指出的一点是虽然我们这里仅讨论了二维情形，但是三维情况下的可解性条件(Caroli 等，1986b；Barbieri 等，1987；Kessler 和 Levine，1986d）在枝晶为轴对称时给出了完全一样的标度结果。

10.4.2 侧向分枝枝晶

本节概括我们目前对枝晶生长的理解。研究工作的中心围绕着数值模拟单组分系统

中一孤立侧向分枝枝晶，系统中的相关过程是热扩散。另外，研究工作也涉及本质上来说为常温的二元系统中的枝晶生长。在后一种情况下还应该对相图进行讨论，这将在后面关于定向凝固一节中进行。不过对于许多从稀溶液生长的典型事例本节的讨论应该足够了。

•p. 578•

我们从对式（10-52）到（10-55）所给出模型进行定义开始。动力学过程源于界面处的守恒律，式（10-53）。与上节相同，采用在10.2.3节中针对热扩散而引入的无量纲表述形式。对化学扩散情形可以用同样的方程来处理（这里温度假定为恒定的$=T_0$）。归一化处理在10.5.2节中已介绍。为方便起见我们在这里只简单地总结两种情况下的基本公式。

与式(10-37)和(10-54)相反，我们将下面的方程作归一化处理使得无穷远处有$u=0$，具体作法是给所有方程中的场变量 u 加上一个常数 Δ。扩散场现在变为

$$u=\begin{cases}(T-T_{\infty})/(L_m c_p^{-1}) \\ \text{热扩散} \\ (\mu-\mu_{\infty})/(\Delta C\partial\mu/\partial C) \\ \text{化学扩散}\end{cases} \tag{10-80}$$

式中 μ 为溶质和溶剂间的化学势差，ΔC（$0\leq\Delta C\leq1$）为处理温度 T_0下的混溶隙。

无量纲过冷表述为

$$\Delta=\begin{cases}(T_m-T_{\infty})/(L_m c_p^{-1}) & \text{热扩散} \\ (\mu_{eq}-\mu_{\infty})/(\Delta C\partial\mu/\partial C) & \text{化学扩散}\end{cases} \tag{10-81}$$

毛细长度为

$$d=[\gamma(\theta)+\gamma''(\theta)]\begin{cases}T_m c_p L_m{}^{2} & \text{热扩散} \\ \Delta C^{-2}(\partial\mu/\partial C)^{-1} & \text{化学扩散}\end{cases} \tag{10-82}$$

尽管参量 $\partial\mu/\partial C$ 不易测定，但是对于稀溶液 $\Delta C\ll1$，此量可以与 $T_0=T_m$ 时液相线斜率 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}C$ 联系起来（Mullins 和 Sekerka，1963，1964；Langer，1980a）

$$\frac{\partial\mu}{\partial C}\approx\frac{L_m}{T_m\Delta C}\left|\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}C}\right| \tag{10-83}$$

注意到化学毛细长度可以较热扩散长度大几个数量级。

由此边界条件式（10-54）就简单地写成

$$\mu_1=\Delta-dK-\beta V \tag{10-84}$$

这里我们采用了各向异性的毛细长度 d。动力学系数也可能与浓度有关(Caroli 等，1988)，不过在此忽略不计。液相中远离界面的地方边界条件变成

$$u_{\infty}=0 \tag{10-85}$$

对于化学扩散情形我们实际上可以忽略固相中的扩散。

扩散方程（10-52）和守恒律式（10-53）仍保持不变，扩散长度定义如前 $l=2D_T/V$，只是这里 V 为枝晶生长平均速度。

当然二维空间和三维空间的扩散有很大的差别，因为三维枝晶并非必须要轴旋转对称。例如雪晶在垂直于初次枝晶生长方向的方向上表现出很强的各向异性（Yokoyama 和 Kuroda，1988）。不过在枝晶尖端附近其形状与旋转对称性要求的差别常常很小。所以不妨定义“有效”毛细长度而继续应用二维模型。下面所给出的标度关系预料对$\sigma(\varepsilon)$关系变化一两倍并不敏感（Kessler 和 Levine，1986b，d；Langer，1987a）。

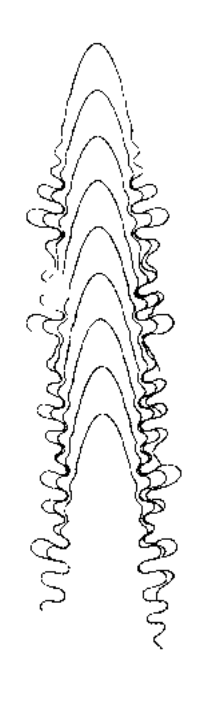


图10-8 二维情形下按准静态近似算得的自由枝晶静态生长。毛细各向异性为 $\epsilon=0.1$ (Saito 等，1988)。生长速率、尖端半径和侧向分枝间距与系统参数的关系与针状晶可解性理论的分析标度结论相一致

对二维晶体-液相界面形态已经进行了数值模拟。图10-8所示为一个典型的枝晶，不同时间的计算结果显示出侧向分枝的形成(Saito 等，1987，1988) [请与图10-9所示的 Glicksman 等得到的实验结果(1976) 比较]。按照计算时的定义界面轮廓是轴对称的。枝晶形成一个近似的抛物状尖端，随后侧向分枝开始生长并一直延伸到主茎部分(只考虑了侧向分枝形成的早期阶段)。侧向分枝间距有一个特征值，只是并非那么严格。

·p. 579·

研究工作的第一个成果就是利用式(10-56b)定义的 Peclet 数来检验标度关系式(10-68)。实验上做到这一点要求各向异性毛细长度和过冷度各自独立变化。图10-10中的点(以及虚线)是两个不同过冷度下标度后的数值结果，同时与静态针状晶的计算结果（实线）进行了比较。位于上方的实线对应于只考虑液相扩散的模型 (Misbah，1987)，数值计算使用的就是这一模型。位于下方的实线对应于液相和固相同等扩散的对称模型 (Ben Amar 和 Moussallam，1987)。很明显，两者之间除 σ 相差一大约为两倍的因子外看起来是一样的。外推模拟结果（虚线）位于两者之间但是仍然遵循标度关系，不论是过冷度 Δ 变化还是各向异性 ϵ 变化。这里注意到，如果按没有标度的形式（即乘以 P^2）处理两不同过冷度下所得数据会相差约两个数量级。

·p. 580·

从实验研究的角度看最好利用图10-10的形式而不是方程(10-79)来比较所得数据，因为式 (10-79) 的有效性似乎局限于 ϵ 很小的情况。当诸如扩散常数，毛细长度和各向异性等材料参数都未知时，仍然能够通过 Peclet 数及与过冷有关的式 (10-56) 来检验生长速率 V 的标度关系。此时式 (10-68) 应该给出一个尽管是任意的但却是恒定的 σ 值。这一标度结论在70年代已经得到实验的证实，尽管那时尚无完备的理论发表 (Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1978，1980)。那时已经假定（“边缘稳定性”假说）存在一个普适的值 $\sigma\approx0.03$，它是由一不依赖于各向异性的动力学机制来决定的。现在对针状晶的计算和数值模拟结果已经显示出 σ 依赖于各向异性 ϵ，如图10-10所示。对这种 ϵ 依赖性的实验验证 (10.4.3节) 工作仍然相当少，而且不知是什么原因与上述物理图象也非那么吻合。

到目前为止我们尚只研究了生长速率，各向异性和过冷间的关系。现在我们来研究枝晶尺寸，这里的枝晶近似为抛物状，也许可以利用其尖端曲率半径来进行表征。这一问题确是一个难点，因为尖端半径不那么容易直接测量。一个变通的方法是我们可以利用抛物线来对观测到的枝晶尖端区域进行拟合。拟合所得抛物线尖端半径应解释为Ivantsov 半径 ρ，它显得稍大于枝晶的实际尖端半径 R。R 对 ρ 的偏离与过冷 Δ 无关但依赖于各向异性 ϵ。这一结果示于图10-11，其中比较了小 Peclet 数极限下针状晶解 (Ben Amar 和 Moussallam，1987) 和动力学数值模拟结果 (Saito 等，1988)。可以看到两者吻合得相当好，随 ϵ 增加实际尖端半径 R 较之 Ivantsov 半径 ρ 变小。

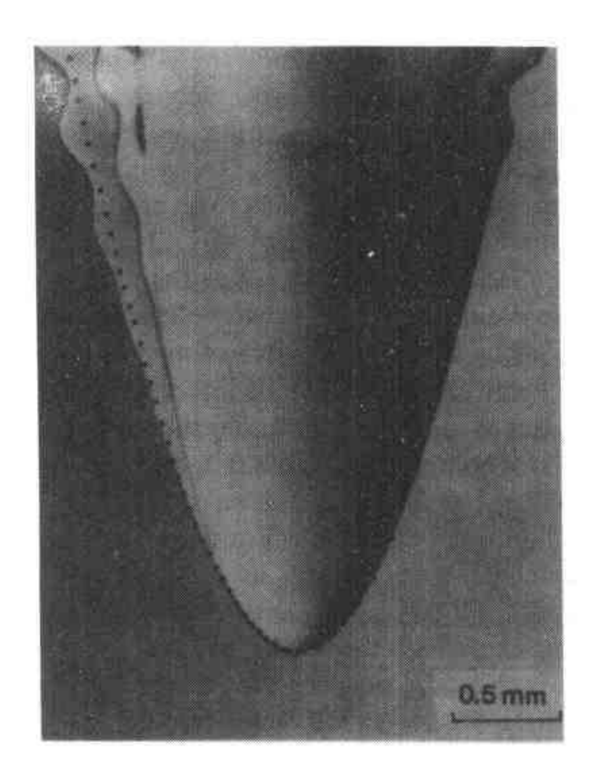


图10-9　过冷度很小时纯丁二氰(SCN)的枝晶尖端，其中内接的抛物线用于测量尖端半径（Huang 和 Glicksman，1981）

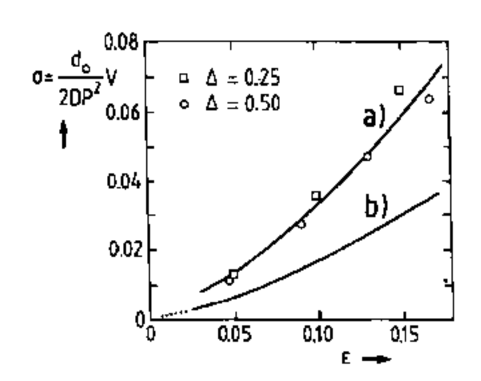


图10-10　无量纲过冷 Δ 取两个不同值时自由枝晶生长的标度参数 $\sigma(\varepsilon)$ 与毛细各向异性 ε 的关系。d_0为平均毛细长度，D 为扩散常数，P 为 Peclet 数。图示为数值结果（图10-8，圆点和方点，根据单边模型）与可解性理论的比较：(a) 单边模型（Misbah，1987），(b) 双边模型（Ben Amar 和 Moussallam，1987）。两者吻合得极好，至少到 Δ=0.5标度参数都与过冷无关

•p. 581•

我们现在可以将生长速率 V 和尖端半径 R 或 Ivantsov半径 ρ 联系起来以便检验标度式(10-68)，它包含的是半径而非 Peclet 数。Ivantsov 抛物线及其半径 ρ 本质上是在界面处被释放的物理量（热量）守恒规律要求的结果，而尖端半径 R 则是一个局域几何学量。在具体实验过程中，当利用抛物线对尖端进行拟合时可以任意在这两个量之间进行插值，其结果决定于用于拟合的抛物线延伸到枝晶主茎后多远处。针对不同的过冷度 Δ，即使它高到 $\Delta=0.5$，利用实际半径 R 而不是 Ivantsov 半径 ρ，都可以得到完美的标度关系，如图10-12所示。不过在过冷度较小时，如 $\Delta\leq0.1$，ρ 与 R 的差别就变得可以忽略不计，如图10-11所示，这时可以放心地将式（10-68）写成

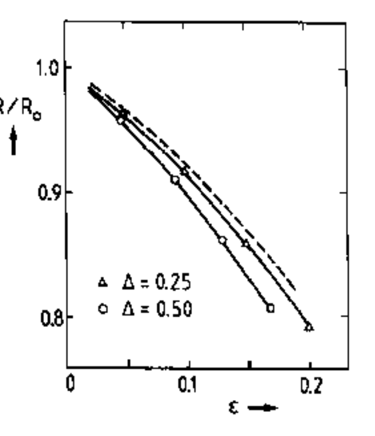


图10-11　无量纲过冷不同时自由枝晶尖端半径与 Ivantsov 半径之比与各向异性的关系。数值结果（也参见图10-8，10-10）与针状晶解的结果相吻合（Ben Amar 和 Moussallam，1987）

$$VR^2\approx V\rho^2=\frac{2Dd_0}{\sigma\ (\varepsilon)}=\text{constant} \qquad (10\text{-}86)$$

以便来解释实验结果和进行预测，方程与过冷度 Δ 无关。这里术语“常数”意味着乘积 VR^2 只与材料参数有关。这事实上就是本文引言中定性讨论所得的关系式（10-1）。对许多实验结果的分析都证实了这一关系（Huang 和 Glicksman，1981）。

这里要讨论的最后一点涉及侧向分枝的起源、间距和振幅。这一问题在理论上尚未完全解决，因为现有的分析理论都不能处理侧向分枝扰动的长波长极限，而且问题还有技术方面的原因。所以下面我们只是概括性地提及主要的论点，与实验结果的比较请参考上面提到的数值模拟工作（Saito 等，1988）。

用于表征移动平界面上波动稳定性的重要物理量是所谓的稳定性长度

$$\lambda_S = 2\pi\sqrt{ld_0} \tag{10-87}$$

这里 d_0 为毛细长度，l 为扩散长度。波长 λ 比 λ_S 长的扰动将随时间而生长，而较之为短的波长将随时间而衰减。这一物理量表征了导致失稳的尺度为 l 的扩散场与起稳定作用的尺度为 d_0 的表面张力间的竞争。10.2.4节曾给出了这一 Mullins-Sekerka 不稳定性的理论推导。

我们很自然地会假定这一长度尺度与侧向分枝的形成有关。侧向分枝的特征波长 λ_2 可以直接猜测得到

$$\lambda_2 \geq \lambda_S = 2\pi\sqrt{ld_0} = 2\pi\rho\sqrt{\sigma} \tag{10-88}$$

图10-13示出了数值模拟所得的精彩结果，很明显，比值 λ_2/λ_S 为约等于2.5的常数，与过冷度和各向异性无关。而这一结果看起来与实验结果也吻合得相当好（Glicksman 等，1976；Dougherty 等，1987；Honjo 等，1985；Huang 和 Glicksman，1981）。

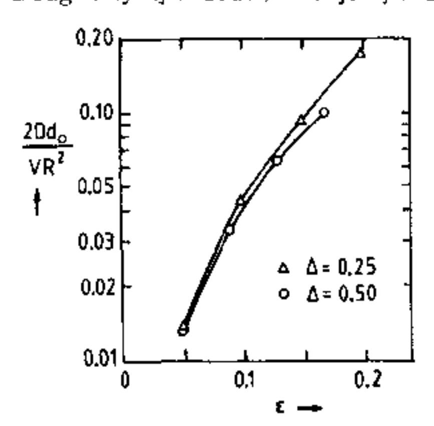


图10-12 自由枝晶生长的数值计算标度结果，证实了 VR^2=常数，它与过冷度无关，只依赖于各向异性 ε（Saito 等，1988）

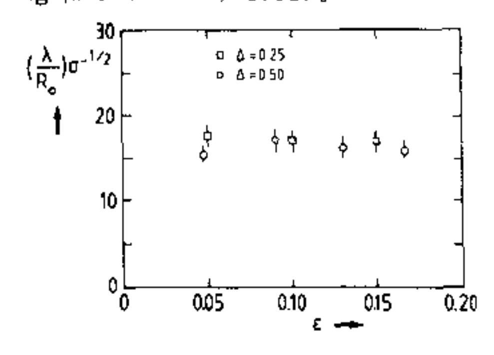


图10-13 两个不同过冷度下被 Ivantsov 半径 R_0 和 σ (ε)$^{1/2}$约化的侧向分枝间距 $\lambda=\lambda_2$与毛细各向异性的关系。如预期的那样没有发现与 ε 或 Δ 有什么关系（Saito 等，1988）

事实上曾经将实验结果与一早期的理论（Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1978）进行过比较，尽管这一理论未能正确地考虑各向异性问题。然而巧合的是丁二氰材料实验测得的各向异性（Huang 和 Glicksman，1981）$\varepsilon\approx 0.1$，给出的 σ 值与这一理论给出的相同、又因为 ε 不那么容易改变，所以实验与理论之间没有差别。

·p.582·

总结以上结果可知图10-13所示的二维模型数值解给出的标度关系式（10-88）与实验结果相吻合。

现在我们在理论处理所及范围内对侧向分枝形成机制作某种定性意义上的说明。线性稳定性分析（Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1978，1980；Kessler 和 Levine，1986a；Barber

等，1987；Barbieri 等，1987；Bensimon 等，1987；Caroli 等，1987；Kessler 等，1987；Pelce 和 Clavin，1987）表明在随尖端一起移动的坐标系中侧向分枝形成的相关模式由一几乎是等周期的正弦波构成，正弦波从尖端向后方主茎方向传播，所以这些模式在实验室坐标系中本质上是静态的（Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1982；Deissler，1987）。波的振幅在空间上不是恒定不变的，首先在尖端区域按指数规律增长（Barbieri 等，1987；Caroli 等，1987）。但尖端区域波包按指数增长却依赖于振荡部分的“波长”大小（Bouissou 等，1990）。

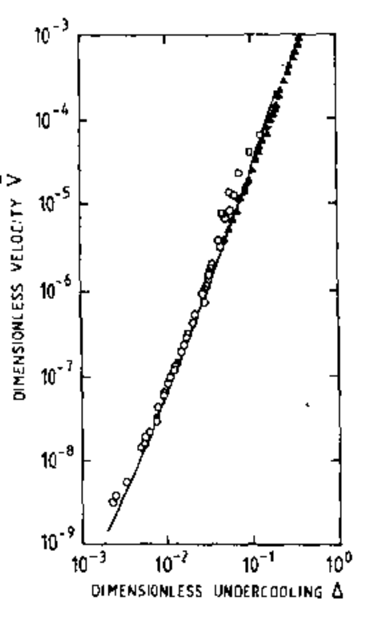


图10-14 无量纲生长速率 $\tilde{V}=Vd_0/2D$ 与无量纲过冷度 Δ 的关系。实线（Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1977，1978）对应的标度量取为 $\sigma=0.025$（非常巧合与丁二氰的各向异性一致）。有关实验数据点请参考（Langer，1980a），可以发现理论（实线）和实验吻合得非常好

与 Langer 和 Mueller-Krumbhaar 早期分析结论相反，所有这些模式很可能都是稳定的，所以如果没有噪声触发源的存在，这些模式将最终衰减而形成光滑的针状晶。为了激发侧向分枝需要某种以噪声方式存在的驱动力，它们因热涨落或流体力学涨落而产生，而事实上这种驱动力又显而易见是存在的。不过对涨落强度的估算仍然不那么明朗(Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1982；Barbieri 等，1987；Langer，1987a)。

当尖端存在这样的弱噪声时，沿尾部方向按指数增长而演化为侧向分枝的波包将进一步使噪声放大，侧向分枝因而变为清晰可辨。这一过程发生在大约两个到十个侧枝间距范围内。根据以上考虑，尖端区域的侧向分枝实际所选择的波长（假定存在白噪声，它们等同地触发所有模式）将由距尖端大约一个“波长”距离处的振幅最大的那个模式来决定。它是尖端处噪声引入模式的平均振幅和波包放大因子相乘的结果。最近的实验（Bouissou 等，1990）定性地证实这种与频率有关的放大现象，只是所选波长较之理论预言的波长为大（Barbieri 等，1987；Caroli 等，1987）。导致这种差别的原因可能是维数不同（理论讨论的为二维，而实验是三维），更有可能是到目前为止理论或许低估了长波长一侧的分枝模式。这一点只有留待将来考虑了。

·p. 583·

按照实验中的重要性排序，我们现在来总结一下现今已经确认了的自由枝晶生长规律。对一些另外的效应，如小面化效应，将在10. 5. 7节中定向凝固框架内进行讨论。

对一给定的材料，其 D，d_0和 ϵ 是恒定的，枝晶生长速率 V 按式（10-68）决定于过冷度 Δ. 其中 Peclet 数 P 取值于式（10-56）。无量纲参数 σ 由图10-10给定。对不同材料这得到了图10-14的证明，枝晶的尺寸或曲率半径与其速率的关系由式（10-86）决定，其值可从图10-12求得。侧向分枝的特征波长由式（10-88）给出，可以按图10-13取值。我们已经给出了所有信息，它们应该在尖端区域有效。

实际的枝晶为三维物体而先前的计算基本上采用二维模型，只要三维枝晶紧邻尖端附近可近似看作为圆柱体，这一差别应该不是产生什么大的问题。

及至目前式(10-84)中动力学系数 β 的影响都被忽略了。在生长速率低时忽略这些不大可能有很大的影响，但当生长速率变高，就象定向凝固那样，β 就应该考虑了。我们在10.5节中还会回到这里。

10.4.3 自由枝晶生长实验结果

Papapetrou (1935) 曾经试图回答枝晶生长是由扩散控制还是由各向异性的粘附动力学控制这一问题，他可能是对枝晶生长进行系统实时观测实验研究的第一人。他利用显微镜对水溶液中透明盐 [KCl, NaCl, NH_4Br, $Pb(NO_3)_2$] 枝晶生长进行了考察，提出尖端区域应该非常接近旋转对称的抛物体。

许多年之后，是 Glicksman 及其合作者所进行的广泛而系统的实验研究从根本上告诉了我们今天所有的关于纯过冷熔体中自由枝晶生长的知识(Glicksman 等，1976；Huang 和 Glicksman，1981)。这一研究最初主要集中于高纯丁二氰 (SCN)。随后又推广至环已醇 (Singh 和 Glicksman，1989)，水 (Fujioka，1978；Tirmizi 和 Gill，1989)，稀有气体 (Bilgram 等，1989)，以及晶体各向异性不同于丁二氰的其它物质，如水杨酸 (PVA) (Glicksman 和 Singh，1989)。关于合金中枝晶自由生长的工作包括 $NH_4Cl—H_2O$ (Kahlweit，1970；Chan 等，1978)，$NH_4Br—H_2O$ (Dougherty 和 Gollub，1988)，掺有丙酮和氩的 SCN (Glicksman 等，1988；Chopra 等，1988)，PVA 乙醇 (Dougherty，1990) 及其它体系。

·p.584·

Glicksman 等人工作的突出优点便是被检验系统的所有性质，包括表面能、扩散系数、相图等等他们都进行了表征。这一工作在70年代给出确凿证据证明那时的理论（应用尖端运行态处于极值的观点）不能对实验结果进行定量描述。

与此同时，Mueller-Krumbhaar 和 Langer 对同一问题开展了研究，提出了一个称之为边缘稳定性判据的理论，它的提出基于枝晶尖端生长稳定性分析 (Langer 和 Mueller-Krumbhaar，1977，1978)。大多数已有的实验数据都可以用此判据进行拟合。尽管这一理论不正确地忽略了各向异性的重要作用（正如我们现在所知的），但它确实启发了许多新实验，也吸引了其他物理学家对此问题的注意。

·p.585·

如前所述，如果允许 $\sigma(\varepsilon)$ 的值随毛细长度各向异性而变化，早期的近似理论也就与今天的理论相符。由此，枝晶生长对应的主要方程 [Kurz 和 Trivedi，1990中的方程 (2)] 应该仍然有效。

纯物质（热致枝晶）

图10-15所示为两种不同的立方晶体结构透明材料：面心立方的 PVA 和体心立方的 SCN 的枝晶生长 (Glicksman 和 Singh，1989)。定性看来两枝晶很相似，但它们的分枝行为有一些重要差别。未被干扰的 PVA 尖端沿晶体学轴向的轮廓较长和较尖。Glicksman 和 Singh (1989) 发现 PVA 具有比 SCN 大的十次对称表面能各向异性（参见表10-1）。当 σ 分别取值0.22和0.195时两种物质的尖端半径和生长速率作为过冷度的函数都能很好地标度（图10-16)。根据可解性理论，各向异性常数 ε 差别较大时 $\sigma(\varepsilon)$ 的差别也应该较大（与图10-10比较）。产生这种差异的原因目前尚不清楚，有待进一步的研究。

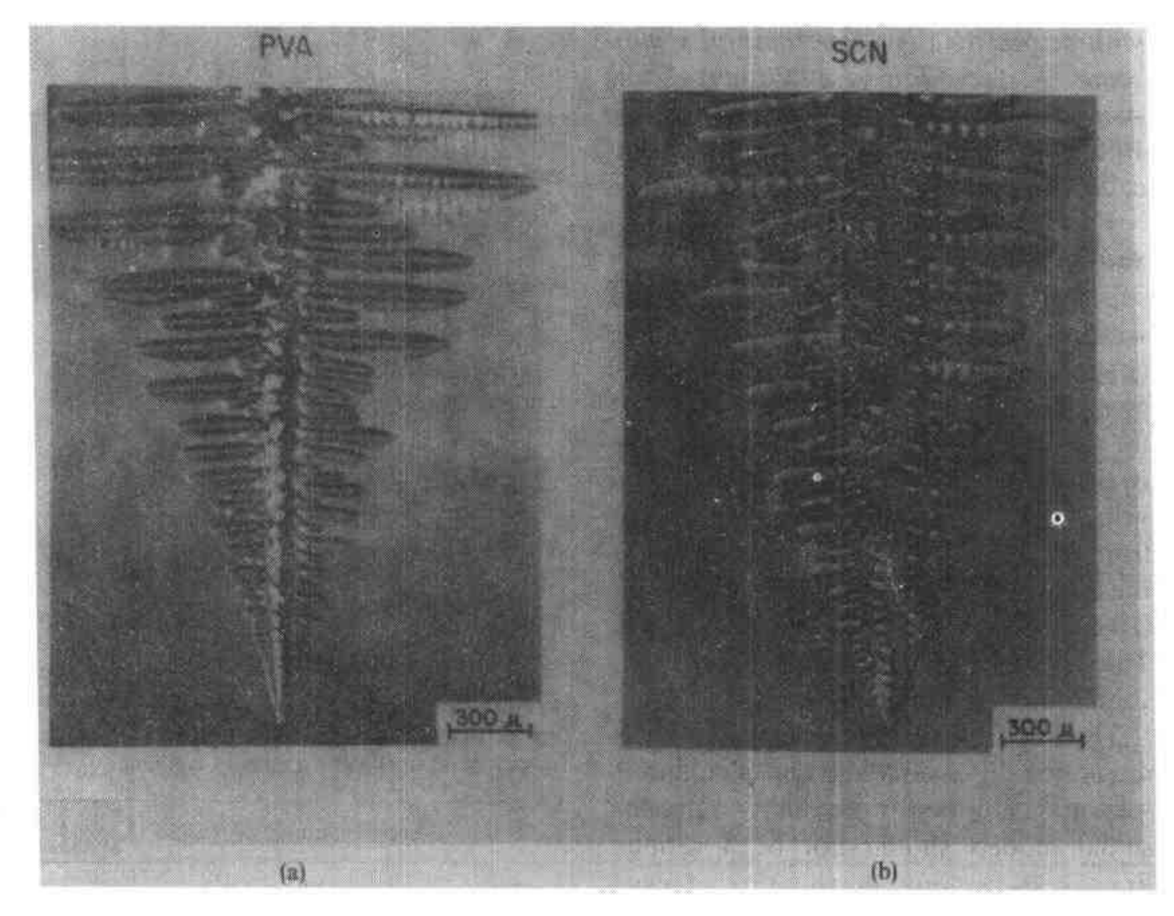


图10-15 两种熔化熵很低、立方结构透明材料（塑性晶体）的枝晶形貌：(a) 水杨酸（PVA）和 (b) 丁二氰（SCN）(Glicksman 和 Songh，1989)

在 SCN 中二次分枝开始出现于尖端后面三倍于尖端半径的地方，而在 PVA 中这一位置推移到了距尖端七倍于尖端半径处。这一结果与最近的计算结果相一致，我们将在10.5.4节中提到。最初的二次枝茎间距 λ_2与尖端半径 R 之比也一并列于表10-1。

·p. 586·

合金中的自由枝晶生长（热致和溶质枝晶）

对于合金中的自由枝晶生长，有不同的作者进行了有意思的观测。在过冷度保持不变时少量的第二组元加入到纯物质中生长速率先是增加，随着组元继续加入将达到一最大值，尔后又开始下降，最后归于纯溶质的情形。Langer(1980a)首次对 Fujioka 和 Lindemeyer 在此领域早期得到的实验结果进行了成功的分析。图10-17所示为 Chopra 等（1988）关于 SCN-ACE 合金的结果。V 的增加伴随着尖端半径的下降，尖端因为溶质效应而变得更尖锐。可以将实验结果与 Karma 和 Langer（1984）（虚线）和 Lipton 等（1987）的两个模型进行比较。两个模型至少都对观测到的行为给出了定性合理的预测。Ben Amar 和 Pelce（1989）在最近的计算工作中证明 Lipton 等（1987）的简单模型与他们更为严格的处理相一致。

·p. 587·

表10-1总结了有关枝晶尖端实时观测有代表性的结果。

表10-1 实验测定的枝晶尖端各物理量

体系	生长方式	σ^*	R^2V [$\mu m^3/s$]	λ_2/R	δ	参考文献
热致枝晶	纯物质					
丁二氰（SCN）	自由生长	0.0195		3	0.005	Huang 和 Glicksman，1981
水杨酸（PVA）	自由生长	0.022		7	0.05	Glicksman 和 Singh，1986，1989
环己醇	自由生长	0.027				Singh 和 Glicksman，1989
溶质枝晶	合金					
NH_4Br-49wt.%H_2O	自由生长	0.081±0.02	18±3	5.2	0.016±0.004	Dougherty 和 Gollub，1988
SCN-1.3wt.%ACE	定向凝固	0.032*	1300	2.1±0.2		Esaka 和 Kurz，1985
SCN-4wt.%ACE	定向凝固	0.037*	441±30	2.2±0.3		Somboonsuk 等，1984
CBr_4-7.9wt.%C_2Cl_6	定向凝固	0.044*	978±8	3.18		Seetharaman 等，1989
C_2Cl_6-89.5wt.%CBr_4	定向凝固	0.038*	124±13	3.47		Seetharaman 等，1989
热致和溶质枝晶	合金					
SCN-ACE	自由生长	见参考文献				Chopra 等，1988
SCN-argon	自由生长	见参考文献				Chopra 等，1988
PVA-1wt.%丙酮	自由生长	0.05±0.02		6±1	0.006±0.002	Dougherty，1990
PVA-2/4Vol.%丙酮	自由生长	0.032±0.006	35	6.8		Bouissou 等，1989

* 由于对 σ^* 定义不同，相关文献给出的值较之 Dougherty 和 Gollub（1988）及本文所取之值小两倍。表中所给出的数据都是将原始数据乘以2所得，以便与同一模型（单边模型）相比较（也请参见图10-10）。

大过冷

对纯物质和合金系统在大驱动力下的行为也进行了有意义的实验研究，其中驱动力已经高于半个单位过冷度值（例如 Wu 等，1987；Willnecker 等，1989所进行的实验）。在图10-18中复制了部分数据并给出了理论结果（取 $\sigma(\varepsilon)=0.025$）和考虑了界面粘附动力学效应（Trivedi 等，1987）。在过冷达到200K 以前实验和理论（虚线）之间符合满意程度

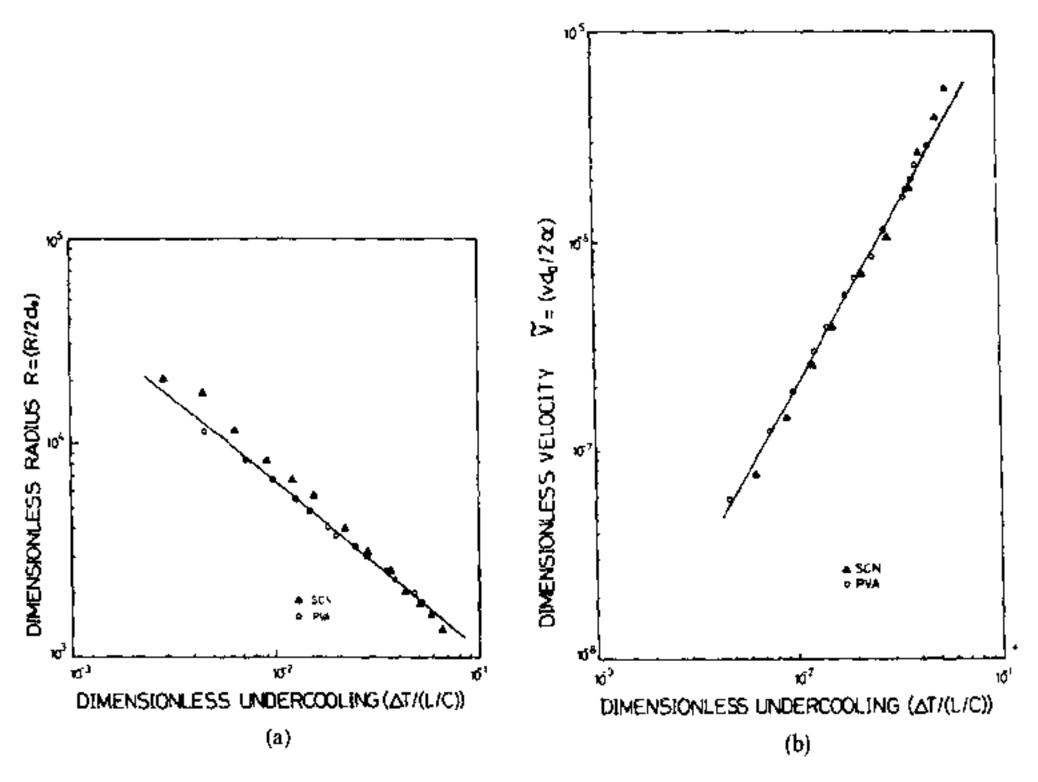


图10-16 图10-15所示的两种有机材料枝晶生长时过冷度对（a）尖端半径和（b）生长速率的影响（α=D）。由于是对无量纲参数来作图，实验数据叠加在一起（Glicksman 和 Singh，1989）

还是可接受的，而过冷度更高时尚不能解释的现象居多。

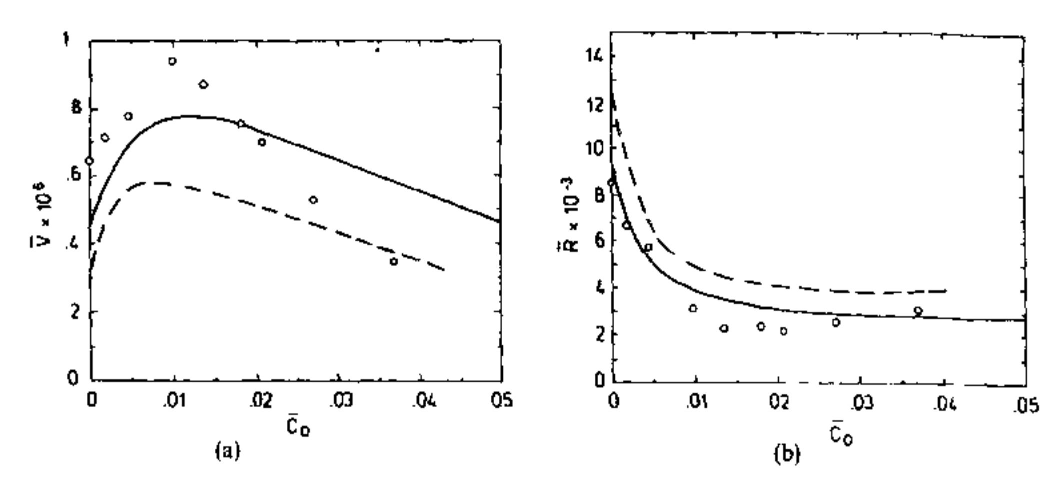


图10-17 SCN 丙酮合金中自由枝晶生长在0.5K（单位过冷度的2.1%）恒定过冷度下无量纲成分对（a）无量纲生长速率和（b）无量纲尖端半径的影响（Lipton 等，1987）。其中数据点：实验结果（Chopra 等，1988）；实线：LGK 模型（Lipton 等，1987）；虚线：Karma 和 Langer（1984）模型

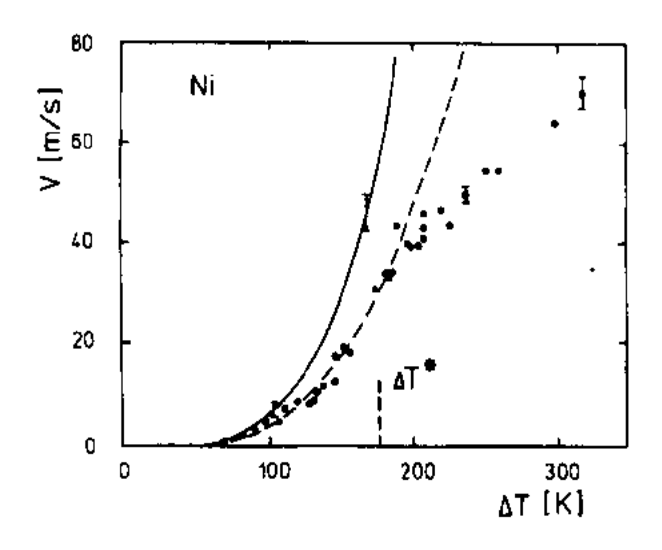


图10-18 高过冷镍熔体中自由枝晶生长速率（Willnecker 等，1989）。数据点：实验结果；实线和虚线：分别是未考虑和考虑了粘附动力学的 LKT 模型（Lipton 等，1987）

•p. 588•

10.5 定向凝固

定向凝固是材料由液态变为固态最常见的方式[①]。这里凝固潜热的排出沿着热槽规定的方向进行：对一个冷凝池而言热阑是其上方的冷气氛，在进行铁的铸造时它是冷沙模，铸造时热量被导入沙模之中。

咋看起来，想到这一过程中所有有意思的事件竟然都发生在固液界面处就不免使人感到意外。与10.4和10.2.4节中所讨论的过程相反，在铸造过程中固相是冷的，而液相却是热的，所以可以预料界面对于扰动将是稳定的。

不过到现在为止我们只是讨论了单组分材料的凝固问题，而实际上存在的几乎总是多元混合物，即使其中某个组元可能很稀少。如果我们因此而假定材料扩散是速率决定步骤（缓慢的步骤）而热扩散则要快得多的话，平界面失稳的根源在定性层面上就很容易理解了。我们可以假定液相中两组元的一个为“杂质”，它在凝固过程中并非完全为固相所固溶，而在界面处被排斥出来。这样过剩的溶质必须向远离界面的液相中扩散，其行为与纯物质中潜热释放作为速率决定步骤而必须传输到远处的情形没有什么分别。所以，完全一样，应该出现相同的失稳现象和随之而来的波纹及至枝晶形成。

基于上述定性讨论，可以预料在本节的定向凝固情况下 Mullins-Sekerka 不稳定性会有如下的不同之处。材料扩散与毛细效应结合起来导致一个与式(10-50)相类似的生长速率或者衰减速率谱，而温度场将起稳定化的作用，它不依赖于界面曲率，式（10-50）括号中（不依赖于 V 的）一常数项可以提取出来。在凝固速度低时界面是稳定的；超过某一

① 原文此处为：定向凝固是材料由固态变为液态的最常见方式，恐有误。——译者注

临界速度后界面对于波纹、胞晶和枝晶的形成将不再是稳定的了。

下一节在讨论定向凝固的形态问题时将先考虑二元系统中与界面性质有关的几个热力学问题。

10.5.1 二元系统的热力学

有关凝固热力学和多组元系统热力学的文献很多(例如 Callen，1960；Baker 和 Cahn，1971)。尽管如此，为表述明确起见我们还是愿意至少是概述一下一些方法，它们在推广某些近似时可能会用到，这些近似在后面几节会用到。

根据热力学基本定律，可将熵定义为能量和功的全微分

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \tag{10-89}$$

其中 U 为能量，S 为熵，V 为体积，P 为压力，N_i 为每一组元的粒子数，μ_i 为化学势。能量为广延变量的齐次函数

$$U(bS, bV, bN_{i,\dots}) = bU(S, V, N_{i,\dots}) \tag{10-90}$$

其中 $b>0$ 为一任意标度参数。

·p. 589·

根据微分法则 $d(XY)=XdY+YdX$，利用 Legendre 变换将从 U 得到其它热力学势 $\tilde{U}$

$$\tilde{U} = U - \sum_j X_j Y_j \tag{10-91}$$

这里 X_j 为广延变量，而 Y_j 为对应的强度变量。由此可得亥姆霍兹自由能 F

$$F(T, V, N_{i,\dots}) = U - TS;$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \tag{10-92}$$

经常用到的吉布斯自由能 G 为

$$G(T, V, N_{i,\dots}) = U - TS + PV = \sum_i \mu_i N_i;$$

$$dG = -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dN_i \tag{10-93}$$

大气压下就冶金学应用而言，F 和 G 的差别通常可以忽略不计，不过，一般情形下吉布斯自由能，即式 (10-93) 最常用到。我们马上发现化学势 μ_i 的定义为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P} = \mu_i \tag{10-94}$$

一系统的热力学平衡由相对于系统所有非约束内部参数的偏热力学势来定义。如果系统包含两个相互接触的亚系统 α 和 β，则在热平衡时温度、压力以及每一类粒子的化学势必须相等

$$T_\alpha = T_\beta,\ P_\alpha = P_\beta,\ \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \tag{10-95}$$

我们所考虑的情况有一固相 α (假定其 B 原子浓度较低) 和一液相 β (假定其 B 原子浓度较高)。为简单起见我们假定两组元的原子体积相同，在固液相变时也保持不变。

对于存在有成份不同的固相和液相间弯曲界面的系统，其化学势可按如下方法计算，假设给定了 N_A 个溶剂粒子和 N_B 个溶质粒子，在固相中有未知的 N_S 个粒子，在液相中

有 N_L 个粒子。它们的成份也是未确定的。定义 n 为固相中的 B 原子数。如果保持最初的 N_S 和 n 固定，则得到系统吉布斯势为

$$G(N_A, N_B, N_S, n) = N_S g_S(C_S) + N_L g_L(C_L) + 4\pi R^2 \gamma \tag{10-96}$$

式中 γ 为表面自由能密度，R 为球状固态的半径，$N_S = 4\pi R^3/3$（单位原子体积），g_S 和 g_L 为浓度分别是 C_S 和 C_L 的均匀固相和液相自由能密度。放弃对 N_S 和 n 的约束，将 G 对 N_S 和 n 取极小值以使得 $G = G(N_A, N_B)$，就得到热力学平衡态。结合式（10-94）的化学势，就得到

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\gamma}{(C_L^0 - C_S^0)} K \tag{10-97}$$

其中曲率 $K = 2/R$，$\mu = \mu_B - \mu_A$ 为溶质和溶剂间的化学势差。μ_0，C_L^0 和 C_S^0 对应于 $\gamma = 0$ 的平衡态，以作为参考态之用，推导时围绕这一参考态对 $g(C)$ 作了线性化处理。这里还假定 γ 不依赖于曲率和浓度，不过这种依赖性也容易考虑进去（例如，考虑表面偏析效应时）。

·p. 590·

这一方程正是表面张力为 γ 的球状固体表面化学势的边界条件，固体球与其周围含有较高 B 原子浓度 C_l 的液体保持共存。从适用观点看用化学势表述公式不是很方便，因为它们不能直接测量。而从理论处理观点来看又有其优点，因为化学势是控制物质流和相变的广义作用力。特别是化学势的空间连续性与连续的温度和压力条件就保证了局域平衡成立，我们在下面的大多数讨论中都假定局域平衡是满足的。

现在我们来讨论二元系统的典型相图（图10-19）。图中纵轴表示温度，横轴表示"溶质"在"溶剂"中的相对浓度，或者更一般地说是相对于 A 原子而言 B 原子的浓度。

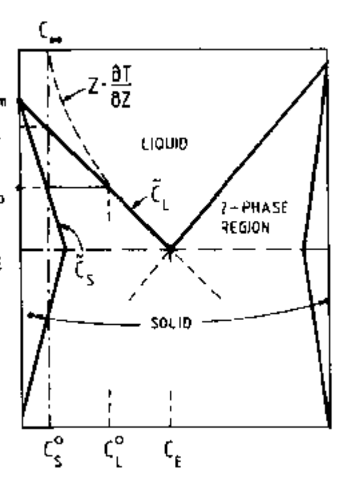


图10-19　二元系统的典型固液相图，系统有共晶生长的可能性。$\tilde{C}_l$ 和 $\tilde{C}_S$ 为液相线和固相线，其中间为固液两相共存区。当液相中溶质浓度 C_∞ 相对较低时，相同成份 $C_S^0 = C_\infty$ 的固相可以保持静态生长。在定向凝固时假定存在一正的温度梯度 $\partial T/\partial z$，它垂直于固液界面并沿 $+z$ 方向运动。运动界面选择其位置在温度为 T_0 处，界面处液相浓度因而就是 C_l^0。界面（$z=0$）前方的浓度包 $C(z)$ 衰减到 $z=\infty$ 处为 C_∞（虚线）。只要有 $C(z) > \tilde{C}_l(T(z))$，而 $T(z) = T_0 + z\partial T/\partial z$，平界面就可以保持稳定

在 $T > T_0$ 的高温下无论是何浓度系统都为液态。假设最初给定的浓度是 C_∞，我们将温度降到 T_1。在此温度下我们碰到了液相线 $\tilde{C}_L(T)$，系统开始凝固，形成一浓度位于固相线 $\tilde{C}_S(T)$ 的很低的固相。当温度继续缓慢下降，凝固在温度为 T_0 时终结。温度更低时整个系统变成固相。

在 $\tilde{C}_L(T)$ 和 $\tilde{C}_S(T)$ 的区域为两相区：如果我们在高温下制备一浓度位于 C_S^0 和 C_L^0 之间的系统，然后让其快速淬火到 T_0，则系统开始分离成一浓度为 C_S^0 的固相和浓度为 C_L^0 的液相。实际上这一分离过程是非常缓慢的，其尺度随时间 t 近似按 $t^{1/3}$ 的规律变化（Lifshitz 和 Slyozov，1961；Wagner，1961；Kawasaki，1990）。

在定向凝固情况下热梯度规定了一个方向，使得液相是热的，而固相是冷的。在空间某一温度为T_0的位置会出现一平界面。此温度下固相和液相保持平衡时固相的浓度必定是$C_S^0=C_\infty$，液相浓度必定为$C_L^0=\tilde{C}_L\ (T_0)$。现在我们假定无穷远处液相浓度为C_∞。很明显，当从界面向液相中运动时必定出现浓度下降。而为了维持这样一个不均匀的浓度场，界面就必须向液相推移。

·p. 591·

换句话说，成分为C_L^0的液相凝固时相应的浓度仅为C_S^0。浓度差

$$\Delta C=C_L^0-C_S^0 \tag{10-98}$$

不是为界面吸收而是被前进的界面向前推移，它必须通过扩散而被传输到液相中。这等同于在10.2.3节中讨论过的纯固体凝固产生的潜热。由此我们预期在界面前方的浓度包将从界面处的C_L^0按指数衰减到远离界面处的C_∞。但是，问题是为什么浓度会衰减到C_∞（或者说为什么界面会选择那样的一个位置，使得$C_S^0=C_\infty$）？

问题的答案相当简单，它又与10.2.3节针对纯热传输情况给出的式（10-33）相类似：如果C_l^0不同于C_∞，则在凝固过程中体系总浓度将会增加（或减小），这很明显是不可能的，或者说如此的话至少浓度包不可能是静态的。

这的确是相当苛刻的条件，我们对此可以作如下的重新推演：如果我们对液相无限远处浓度为C_∞的系统施加一个恒定的温度梯度$\partial T/\partial z$，并使其以固定的速度V_0移动（沿$+z$方向向液相区移动），这时界面将会选择一个位置使其温度为T_0，固相中的浓度将是C_S^0（沿平行于界面方向取平均），对应地平界面上液相浓度为C_L^0。这是整体物质守恒加上静态凝固速率的要求。

最后一点，我们甚至可以导出界面稳定性条件。与式（10-32）类似，液相中的浓度包沿距离z离开界面按指数衰减

$$C_L(z)=(C_L^0-C_\infty)e^{-2z/l}+C_\infty \tag{10-99}$$

由于我们假定温度梯度

$$G_T=\partial T/\partial z>0 \tag{10-100}$$

是固定的，所以温度离开界面沿距离z是线性变化。将温度梯度写成$G_T=(T-T_0)/z$，则可以得到

$$C_L(z)=(C_l^0-C_\infty)e^{-2(T-T_0)/(lG_T)}+C_\infty \tag{10-101}$$

在图10-19中方程被绘为点划线。注意到这里扩散长度l还是被定义为$l=2D/V_0$，D为溶剂中溶质原子扩散系数，V_0为温度梯度推进速率强加给界面的速度。

从式（10-101）可明显看出图10-19中的点划浓度线在凝固速度很大时很快就收敛到C_∞。只要这一浓度线全部落在相图中的液相区内，就不会有什么特别的现象出现。但是如果部分点划线跑到$\tilde{C}_L(T)$和$\tilde{C}_S(T)$间的两相区内，界面前沿的液相就进入过冷状态！这样固液界面就背负着失稳的可能性，与10.2.4节讨论的情形完全类似。

所以定向凝固条件下界面稳定性的充分条件就是

$$\Delta C\frac{V}{DG_T}<\left|\frac{d\tilde{C}_L}{dT}\right| \tag{10-102}$$

它保证了点划线总是在两相区之外（Mullins和Sekerka，1963；Langer，1980a）。这里我

们曾假定固相中的物质扩散可以忽略。正如方程所揭示的那样，实际情况下破坏这一条件就意味着界面出现“不稳定性”，从而形成胞状或枝晶状形态。胞或枝晶形成的原因在于处于阈值处的典型实验系统其毛细力稳定化效应很弱。

·p. 592·

总之，本节我们导出了定向凝固过程中用化学势来表述的弯曲界面边界条件和界面稳定性的基本判据。

10.5.2 标度模型方程

对实际定向凝固过程的理论分析，除其它问题之外，还受阻于描述时涉及到许多相关参数。所以通常采取的方法是约化尽可能多的参数，将问题用无量纲变量来表述。事实上在讨论自由枝晶生长时我们已经这样作了，我们引入了无量纲扩散场 u；在水力学应用中，用雷诺数和瑞利数来表述问题是很通常的做法（Chandrasekhar，1961）。

具体到现在的问题，我们打算走类似的路。第一步是将所有实验参数（只要是可能出现的）都表述为长度量纲的形式（即扩散长度，毛细长度等等）。为表述方便，我们用下面定义的热长度来除以这些长度量，因为热长度是一宏观长度，它近似规定了不稳定性起源时的特征尺度。

定向凝固包含材料的化学扩散和热扩散。由于热扩散通常要快几个数量级，所以常常假定液相和固相中存在的温度梯度恒定。还有，我们也假定液相和固相有相同的热扩散率，这一假定的误差常常在百分之几以内，虽然在要求精确处理时这一点要予以考虑。由此动力学上需要处理的扩散场就只是化学浓度扩散了。

上节的讨论已经很清楚地表明对恒速运动的平界面，在界面处浓度跳跃 $\Delta C=C_L^0-C_S^0$，而由于静态凝固条件和整体物质守恒的要求在液相和固相中的浓度将渐近地接近 C_∞。因此我们将液相中的扩散场归一化为

$$u_L=\frac{C(\text{Liquid})-C_\infty}{\Delta C} \tag{10-103}$$

以使它沿正 z 方向从界面 $z=0$ 处等于1变化到 $z=\infty$ 处等于0。如果界面不是在 $z=0$ 处而是在 ζ 处，我们必须使 $u_L=1-\zeta/l_T$，因为在距离

$$l_T=\frac{\Delta C}{G_T}\left|\frac{dT}{d\tilde{C}_L}\right| \tag{10-104}$$

处液相线浓度也达到了渐近值。这就是热长度的定义，我们假定它决定于热梯度 G_T，浓度跳跃 ΔC 以及液相线 $\tilde{C}(T)$，这里假定在 T-C 相图中 $\tilde{C}(T)$ 为直线。

最终，准静态近似给出的运动方程变得与式（10-52）很相似了，其中 $l=2D_L/V$

$$\frac{1}{D_L}\partial_t u_L\approx 0=\nabla^2 u_L+\frac{2}{l}\frac{\partial u_L}{\partial z} \tag{10-105}$$

本方程同样可应用于固相，只是由于化学扩散常数不同使得化学扩散长度 l' 不同。与式（10-84）相类似边界条件很明显变成

$$u_L(\zeta)=1-dK-\zeta(x,t)/l_T-\beta V_\perp \tag{10-106}$$

·p. 593·

其中右边的第一项现在是 $\Delta=1$，当一固相鼻尖指向液相时曲率 K 为正。毛细长度 d 将在

下面讨论，$\beta\neq 0$的界面动力学将在10.5.4节中探讨。固相边界条件简单地写成

$$u_S=k(u_L-1) \tag{10-107}$$

偏析系数 k（假定处于平衡值）根据液相线和固相线斜率来定义

$$k=\left|\frac{dT}{d\tilde{C}_L}\right|\Big/\left|\frac{dT}{d\tilde{C}_S}\right| \tag{10-108}$$

当两线相交于 $\{T_M, C=0\}$ 处时，这等同于常规定义 $k=C_S/C_L$，只是对于浓度跳跃与温度无关而保持恒定的情况，根据上面的定义，有可能出现 $k=1$。

在界面 $z=\zeta$ 处的守恒条件最终写成

$$V_\perp\{1+(1-k)(u_L-1)\}=-D_L\hat{\boldsymbol{n}}\nabla u_L+D_S\hat{\boldsymbol{n}}\nabla u_S \tag{10-109}$$

式中，$V_\perp$为沿界面法向 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 的界面速度。$k=1$时式中括号 $\{\cdots\}$ 内为1，对应于恒定浓度跳跃的情形，$k=0$时括号内为 u_L，因为对于固相，式（10-107）给出 $u_S=0$。

式（10-103）到式（10-109）加上另一个固相的扩散方程式（10-105）在内构成了定向凝固的标准模型（Saito 等，1989）。

最后尚未解决的问题是毛细长度 d（式（10-106））与实验可测的材料参数间的关系。第一步，我们将 u 场即式（10-103），表述为 T_0附近化学势 μ 的标度形式（参见10.5.1节）

$$u_L=\frac{\mu-\mu_\infty}{\Delta C(\partial\mu/\partial\tilde{C}_L)} \tag{10-110}$$

这里已假定对 μ 围绕其位于液相线 $\tilde{C}_L(T)$ 上的平衡值作线性展开足以表述其对 C 的依赖关系。结合式（10-97）给出的定义以及式（10-106）就得到化学扩散情形下按式（10-82）形式表述的毛细长度。而且我们已经将它推广到各向异性 γ 的情况，正如式（10-21）表述的那样。最后，利用关于溶液在 T_m 下凝固释放潜热 L_m 的 Clausius-Clapeyron 方程

$$L_m=-T_m\Delta C(d\mu/dT)_{coex} \tag{10-111}$$

就能将毛细长度与可测量相关联，其中 $(d\mu/dT)_{coex}$为 μ-T 空间的共存线之斜率。结合

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{coex}=\left(\frac{\partial\mu}{\partial C}\right)\frac{d\tilde{C}_L}{dT}+\frac{\partial\mu}{\partial T} \tag{10-112}$$

就给出了小 ΔC 极限下的化学毛细长度 d

$$d=[\gamma+\gamma''(\theta)]\frac{T_m}{\Delta CL_m|\partial T/\partial\tilde{C}_L|} \tag{10-113}$$

推导时引入了一些近似，例如式（10-110）采用的线性化处理及式（10-113）中省略了 $\partial\mu/\partial T$，这些近似在偏析系数很大 $k\approx 1$或者 ΔC 很大时未必合理（Langer，1980a）。但在大多数实际应用中，与其它实验误差相比由此而产生的误差是很小的。还有，式（10-113）中的浓度跳跃 ΔC 是一定的，而在现实情况下它应该对应于液相线和固相线间与温度有关的浓度差。尽管如此，在生长速率较高和较低时给出的修正并不那么显著，而为了能够与自由枝晶生长进行比较我们将忽略这一效应。

·p.594·

总而言之，借助于这一模型我们已经拥有了利用解析和数值工具讨论定向凝固一些基本特征的所有条件。同实验结果进行直接比较按标度形式来表述或许不是最方便的途

径。但是这种形式较之明确包括全部参数的作法更优越之处在于系统定性不同的行为总是表现为长度尺度比或时间尺度比的差异。而不是某些绝对量度上的不同，因此这种表述形式允许我们对结果进行更直观的处理。

10.5.3 胞晶生长

二元系统中固相和液相间的平界面总是试图在热梯度场中确定其位置以使得两组元的化学势在越过界面时保持连续。在静态生长条件下这一位置对应于一个温度，以使固相浓度场（相图中的固相线）等于远处液相浓度。这一生长模式在生长速度达到一临界速度之前得以保持，而在此临界值之上界面开始 Mullins-Sekerka 不稳定性直至形成胞状结构。这一不稳定性出现的必要条件是式（10-102）被满足，它利用化学扩散长度 $l=2D/V$ 和热扩散长度 l_T，即式（10-104），可以表述为

$$l/l_T \leq 2 \qquad (10\text{-}114)$$

这里数值2来自于 l 的特定定义，这一不稳定性不等式仅仅是近似表示，因为这里尚未考虑尽管是很弱的表面张力效应。考虑表面张力则揭示出不稳定性开始出现对应的临界波长 λ 大于稳定性长度 $\lambda_S=2\pi\sqrt{dl}$。稍高于临界抽拉速度 V_c，界面将形成振幅有限的周期结构。这一情形被 Wollkind 和 Segel（1970）分析过，Langer 和 Turski（1977）也分析过其它特定情形。而更为一般的处理是 Caroli 等（1982）给出的。

这些研究的结果就是在抽拉速度 V 与波长 λ 的关系图中存在一封闭的中性稳定性曲线，即图10-20。V 固定时对应于曲线上某一波长的界面小振幅扰动既不生长也不衰减。波长在曲线之外的扰动将衰减，在曲线里面的扰动将能生长达到某一有限振幅。这类似于在下面加热的流体 Rayleigh-Benard 系统中形成的周期性圆筒形态（Chandrasekhar，1961），但我们这里存在一最大速度 V_a，在其上平界面可以保持绝对稳定。对正常合金这一速度非常高，面对于液晶这一速度在可控实验中就很容易达到（Bechhoefer 等，1989）。在 V_a 处的扩散长度与毛细长度同一数量级。

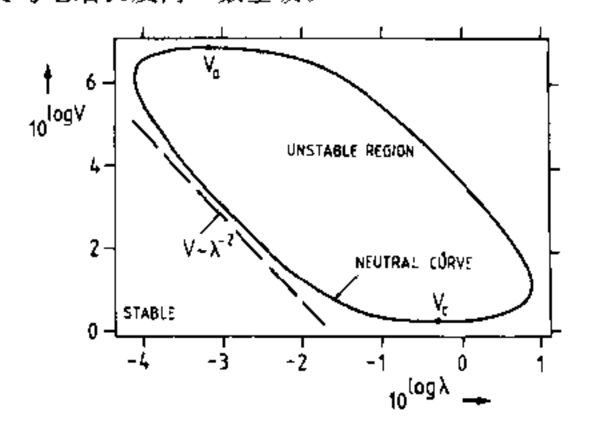


图10-20 定向凝固过程中平界面的中性稳定性曲线（示意图）。在中性稳定性曲线的短波长和长波长区段生长速率（抽拉速度）V 对界面扰动波长 λ 的关系满足近似 $V\sim\lambda^{-2}$。V_c 和 V_a 分别为绝对稳定性的下临界速度和上临界速度

•p.595•

对偏析系数 k 接近于1的系统，当速度较低但是稍高于临界速度 V_c 时，将形成正弦状"胞"。而当偏析系数小时，中性曲线并未定义一正常分叉，而是定义了一逆分叉。这意味着一旦超过 V_c 则马上会形成高幅深槽的晶胞。图10-21所示为速度超过 V_c1%时由于逆分叉导致的正弦扰动随时间演化为长胞的过程。这一现象可借助于 V_c 附近有效的振幅方程（Wollkind 和 Segel，1970；Langer 和 Turski，1977；Caroli 等，1982）

$$\frac{\partial A}{\partial t}=\left(\frac{V-V_c}{V_c}\right)A-\alpha_1|A|^2A+\cdots \qquad (10\text{-}115)$$

来理解，这里 A 为 $k=2\pi/l_c$ 周期结构 $\exp(ikx)$ 的振幅（可能为复数）。系数 a_1 为朗道系数。如果它为正则有正常分叉，$|A|\sim\sqrt{V-V_c}$，反之 $a_1<0$时三次方项不是稳定形态，而是促使振幅增大及至形成长胞状形态图10-21，三次方项则为某些更高次效应所稳定。

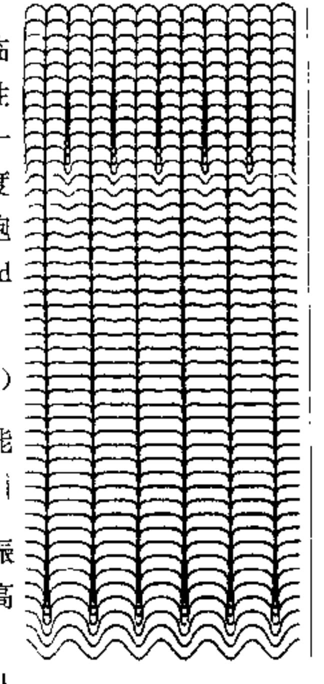


图10-21 逆分叉情形下稍高于临界速度 V_c 时界面从正弦波向胞状结构的时间演化。二次不稳定性的出现很快导致波长减半

伴随逆分叉的第二个现象便是波长分裂，即 $\lambda_c\rightarrow\lambda_c/2$。从非线性修正的角度可以定性理解这一现象，因为原始形态 $\sim\exp(ikx)$ 的平方产生 $\sim\exp(i2kx)$ 项。这一现象在实验中被清晰地观测到（de Cheveigne 等，1986）。

速度很高区域的一些现象我们将放在10.5.7节讨论，下面着意讨论实际应用最有意义的区域，这一区域离生长速率的上界和下界 V_a 和 V_c 都不是很近。

将图10-20所示中性曲线按对数坐标作图，利用直线来近似拟合其中间速度区域，可以发现在短 λ 和长 λ 极限下有下列关系

$$V\lambda^2\approx\text{constant} \qquad (10\text{-}116)$$

这里我们又一次回到了引言中作为标度律提出的方程（10-1），λ 在此为胞间距。这说明实际实验过程形成的胞状形态也遵循这一行为。但很遗憾，理论上对这一问题的回答尚不能令人满意。部分原因是难以在解析意义上对胞状结构进行近似，所以不得不很大程度上借助于数值计算。在10.5.5节中我们再回到这一点上来。

•p.596•

对于正常分叉导致的小振幅胞晶情况最近有所进展（Brattkus 和 Misbah，1990）。已经导出了一个相扩散方程来描述界面无严格周期变化的形态随时间演化。其基本思路是将项 $\exp(i\Theta(x,t))$ 代替周期性的尝试项 $\exp(ikx)$，以使得 $q(x,t)=\partial\Theta/\partial x$ 不再是一个常数，而沿界面在空间变化并随时间演化。由此可以导得非线性的相扩散方程

$$\partial_t q=\partial_x\{\tilde{D}(q)\partial_x q\} \qquad (10\text{-}117)$$

其中扩散系数 $\tilde{D}(q)$ 与 q 的依赖关系非常复杂。求解步骤在水力学中是常见的，在水力学中与所谓的 Eckhaus 不稳定性相联系（Eckhaus，1965）。这种不稳定性最终会促使一（差不多是）周期性的空间结构形成以消去或者加上一个"周期"，从而稍稍改变平均波长。

定向凝固情况下的结果则示于图10-22，其中绘出了临界速度之上一个很窄区间内速度对波数的关系。实线为中性曲线，实心三角标出了相稳定性的 Eckhaus 边界。周期（正弦）形态仅对被三角形所包围区域内的相滑动才是稳定的，由此规定了一静态周期解的 Eckhaus 带，它的波数铺展区域与线性稳定性结果相比较要窄得多。这里也请注意到由振幅方程所得相稳定性的结果（虚线）只在 V_c 之上非常窄的区域内有效，当高于 V_c20%时已经显示出其结果与这里分析所得结果（三角）互不交叠。虽然短波长分支结构极为复杂，但离阈值很远的长波长分支满足标度 $\lambda_{Eck}\sim V^{-1/2}$，与中性曲线类似。这一结果似乎也与实验观测到的相一致，我们将在后面讨论（Billia 等，1987，1989；Somboonsuk 等，1984；Esaka 和 Kurz，1985；Eshelman 和 Trivedi，1987；Faivre 等，1989；Kurowsky，1990）。

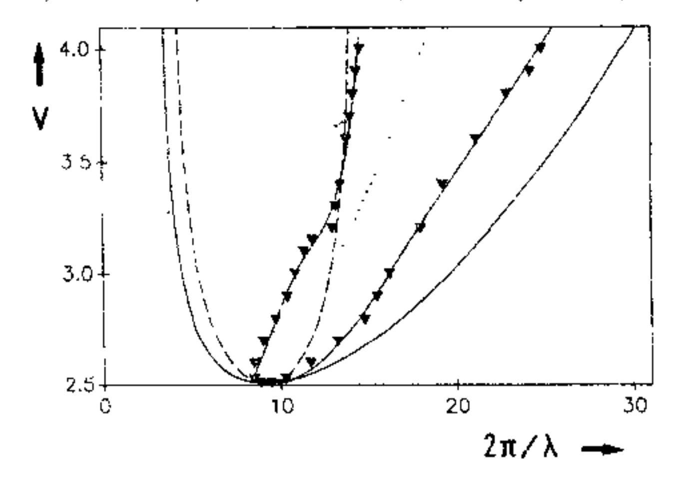


图10-22　定向凝固过程中半界面移动情况下靠近下临界阈值附近的稳定性图 V 对 $2\pi/\lambda$。实线为中性稳定性曲线图10-20，点线为最危险模式，虚线为振幅方程给出的 Eckhaus 稳定性极限。三角形标出了完全非线性分析给出的 Eckhaus 极限（Brattkus 和 Misbah，1990），稳定胞状界面可能仅在此区域内存在。因此胞状界面可能波长的带宽与中性（线性）稳定性曲线给出的带宽相比小≈0.4的因子

·p. 597·

速度较高时胞很快地变长（图10-23），在深槽处形成气泡。这一结果首先为 Ungar 和 Brown 的数值计算所得到（1984a，b；1985a，b）。根据准静态近似动力学模式进行的计算（Saito 等，1989）证实了这种结构对于局域变形和短波长扰动是稳定的。到目前为止尚未对此类结构的长波长 Eckhaus 稳定性进行研究。所有的计算都是在二维情况下进行的，其结果被认为也适合于描述两玻璃片窄缝中的定向凝固实验。

当速度很高而波长（或者胞的尺寸）并不比扩散长度小很多时，沟槽已经变得很窄，类似于图10-21的情况（Ungar 和 Brown，1984，1985；Karma，1986；Kessler 和 Levine，1989；McFadden 和 Coriell，1984；Pelce 和 Pumir，1985）。如果速度保持恒定而波长明显降到扩散长度 l 之下，系统就达到了 Saffman-Taylor 极限（Brener 等，1988；Dombre 和 Hakim，1987；Kessler 和 Levine，1986c），这等价于将一低粘度流体推入到一宽度为 λ 的充填有一高粘度流体的通道内。低粘度流体将形成一很像定向凝固中的固相的手指。在尖

端处手指宽度 λ_t 对应于

$$\lambda_t = \Delta\lambda$$

其中 λ 为胞间距，$\Delta<1$ 为尖端处的实际过冷（注意到在 $\zeta=0$ 的平界面处 $\Delta=1$，在 $\zeta=l_T$ 处 $\Delta=0$）。这也是一个证据，表明与数值计算相一致（Saito 等，1989）。Mashaal 等（1990）最近对此进行了更详尽的分析。

为与实验比较，将 V 对 λ 作图是很有意义的（图10-24）。这里实线还是代表中性曲线，虚线为最危险（或说最不稳定）模式，点划线代表 $l=\lambda$ 关系，即扩散长度与所加波长相等。星号表示一些更详细的数值研究结果（Saito 等，1989）。最左边的星号已靠近上面提到的 Saffman-Taylor 极限。而波长较长但仍然满足 $\lambda<l$ 的是标度区域，在此区域内胞尖端曲率半径约为胞间距的1/5，实验也观测到了这一点（Kurowsky，1990）。所有这些考虑已经足以显示数值计算可以对定向凝固机制提供深刻的认识，在较高速度下形成的最有研究意义的枝晶列也展示出数值计算有同样的威力。

图10-23　$V\approx5V_c$ 时深胞状界面的计算实例，在槽底形成气泡（Saito 等，1990）

•p. 598•

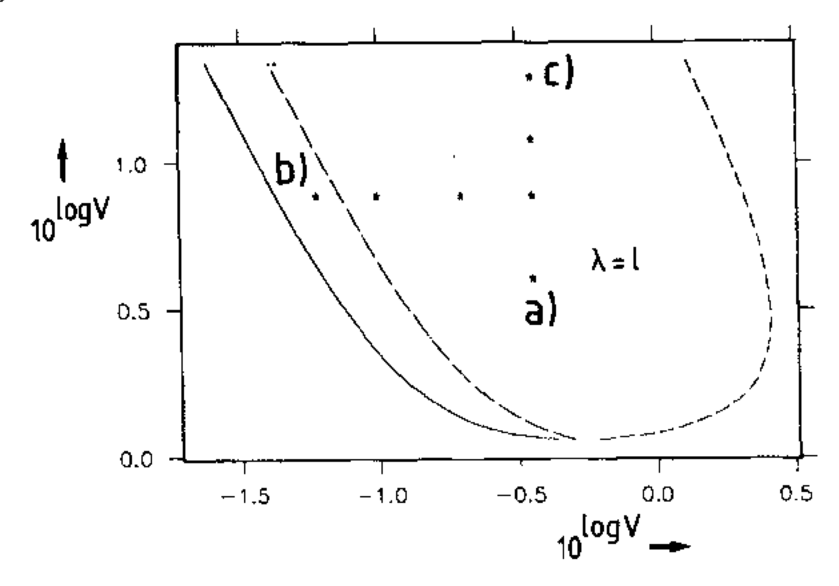


图10-24　定向凝固过程中界面形态的 log（V）对 log（λ）“相”图。实线和虚线表示中性稳定性曲线，点虚线为最危险模式。星号对应于参数值恒定的情况，将在后面讨论。速度和胞间距的下临界阈值是 $V_c\approx1$，$\lambda_c\approx0.5$。其它参数取值见正文。在低抽拉速度和长波长情况下是窄沟槽胞状形态（a）。波长很短而抽拉速度取中间值时将是沟槽很宽的胞状形态，这与粘性指理论相一致。当抽拉速度很高以致胞间距 λ 明显较扩散长度 l 宽时，形成的是侧向分枝的枝晶列（c）（Saito 等，1990）。不过所取速度仍然比绝对稳定性极限 V_a 低得多

在讨论枝晶区域诸现象之前对于数值方法和系统参数作几句交代是必要的。所用的数值方法等同于自由枝晶所采用的方法，需要改进的地方是应该对数个胞间距空间进行积分以保证积分确实覆盖了扩散长度所覆盖的空间。而且，原理上说液相和固相的扩散都要考虑。因为固相中材料的扩散系数通常比液相中的低得多，可以发现按胞晶形成的时间尺度来衡量固相合金中的扩散通常是可以忽略。当然，如果过程长时间延续就会出现微观偏析，那时固相扩散就变得重要了（Kurz 和 Fisher，1984）。

定向凝固研究更大的困难是系统定义所用参数很多。我们这里所采用的是玻璃片间透明物质凝固实验所取的典型参数值。不过对合金系统所作的某些检验以及一些特定的计算表明大多数结果可以移植到那些与冶金学更为密切的情形之中，无需作定性意义上的改变。

10.5.4 定向枝晶生长

图10-24所示的速度与 λ 对数关系图说明视扩散长度是大于还是小于胞间距可以预期系统行为定性上有什么不同。上节我们讨论了第一种情况。当扩散长度小于胞间距时我们预期各单胞将会越来越互相独立，直至最后它们的行为类似于单个孤立枝晶一样。

为了检验这一假说的真实性，在胞间距恒定而抽拉速度不断增加时进行了一系列的数值实验(Saito 等，1989)。模型数值参数的典型取值对应于组成为 Cr—Ni 的钢(Lesoult，1980)。按无量纲表示平界面失稳的临界速度和波长是 $V_c=1.136$和 $\lambda_c=0.514$。毛细长度的各向异性未知，取为 $\epsilon=0.1$以便与前面提到的自由枝晶生长计算结果相比较。胞的波长固定为 $\lambda=0.36$，对应于图10-24中的星号处，它们是 λ 恒定而速度不断增加时测得的结果。

在仍然低于分界线 $l=\lambda$ 的最低速度下，观测到的是圆状胞，其尖端形状与抛物线不那么相符。$V=12$的较高速度下尖端的抛物线轮廓已清晰可见，如图10-25，在更高的速度 $V=20$下，具有侧向分枝的枝晶结构已经充分发展开来，如图10-26。

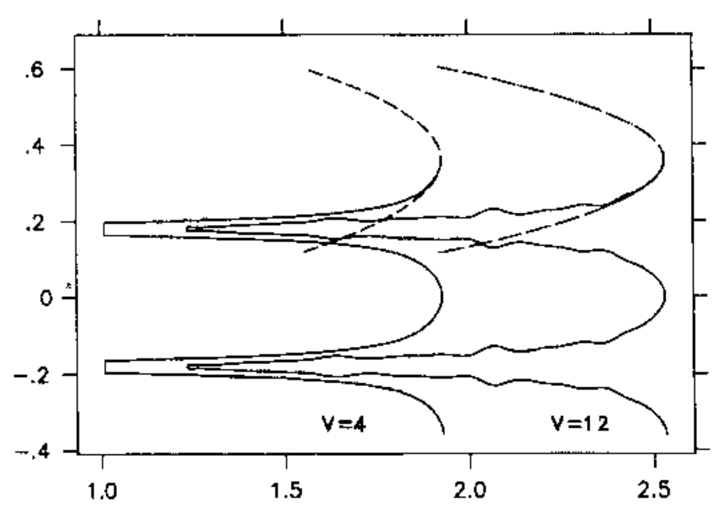


图10-25 随抽拉速度提高由针状胞向枝状胞转变。$V=4$对应于图10-24中点线以下的情形而 $V=12$则在点线之上。按尖端半径拟合的抛物线与胞的轮廓拟合得不好

我们现在已能够将所得的尖端半径与自由枝晶生长所得的尖端半径相比较。注意到

现在恒定的是速度而非过冷，所以这里枝晶取的是对应于给定速度的过冷值。这意味着枝晶尖端已不再是处于温度梯度场中类似于平界面的那个位置，而是推进到了液相中较暖区域。

•p. 600•

图10-27为尖端半径除以标度式（10-68）给出的半径所得的比值（这里按原始定义取 Peclet 数 P 为尖端半径与扩散长度之比）。还有，图中给出了尖端半径与 Ivantsov 半径之比，Ivantsov 半径计算所用的 Peclet 数是通过计算尖端处的过冷，即式（10-56）得到的。数据为瞬时测量而非时间平均的结果。从图10-27很明显看出标度关系式（10-68）在很低速度下仍然十分有效，虽然此时相邻胞间实质上仍然通过扩散场在发生交互作用，而Ivantsov关于 Peclet 数的计算公式只在高速区有效。后者在低速区出现偏离的原因很明显是因为 Ivantsov 关系表述的是孤立抛物状结构情况下的整体守恒规律，而这一点却很清楚在这里不适用，这里有几个胞晶位于扩散长度所及区域内。

标度关系(10-68)有如此生命力的这一观测结果很明显与一事实有关，这一事实是关系式源于枝晶尖端处的可解性条件，而这一条件受波及至后面主茎区域形态变化的影响是非常弱的。

•p. 601•

图10-26　$V=20$，$\varepsilon=0.1$，对应于图10-24中点(c)的枝晶列在不同时间的形态。开始时的形态对应于 $V=12$的情况，类似于图10-25。胞晶列很快就归依到静态的侧向分枝生长模式

同一研究工作也证实了侧向分枝准确地满足与自由枝晶相同的标度关系（图10-13），这些自由枝晶以如图10-25所示 $V=12$的相对低速生长。只是在这里侧向分枝才刚刚开始出现，而尖端也并非那么明显地呈抛物状。

前面的研究结果都是在毛细长度各向异性恒定为 $\varepsilon=0.1$的条件下求得的。图10-28所示为归一化过冷度 Δ 对速度 V 的作图，其中 $\Delta=1$对应于平界面静态生长。图中示出 $\varepsilon=0.1$和 $\varepsilon=0.2$两组数据。如果抽拉速度超过临界值 $V\approx1$，胞状形态尖端过冷度先是下降，因为向前凸出部位进入到较高温度区。对应中间速度值 Δ 达到一最小值，最后接近图中的虚线，它们对应于标度关系（10-68）以及 Ivantsov 关系式（10-56）。中速区过冷度 Δ 位于对应曲线之上，意味着 Peclet 数以及 Ivantsov 半径大于自由枝晶标度态的预期值。

上述结果与前面所示图10-27结果相一致。Δ 与 V 关系的最小值落在扩散长度与胞间距可比的范围内，正如图10-24所预期的那样。

最后举一个例子，如图10-29示出高速 $V=40$而 $\varepsilon=0.2$时的枝晶列。如同自由枝晶生长那样形成的结构比图10-26所示各向异性较低时形成的结构要尖锐。

对相反方向各向异性极低的情形尚未进行过详细的分析，无论从理论角度还是实验角度都不清楚会出现什么情况。最可能的情况是各向异性为零 $\varepsilon=0$时，如果胞间距较扩散长度大得多的话晶胞将趋向于分裂，这将导致高速情况下出现混沌动力学的可能。不过到今天为止这仍然只是猜测。

•p. 602•

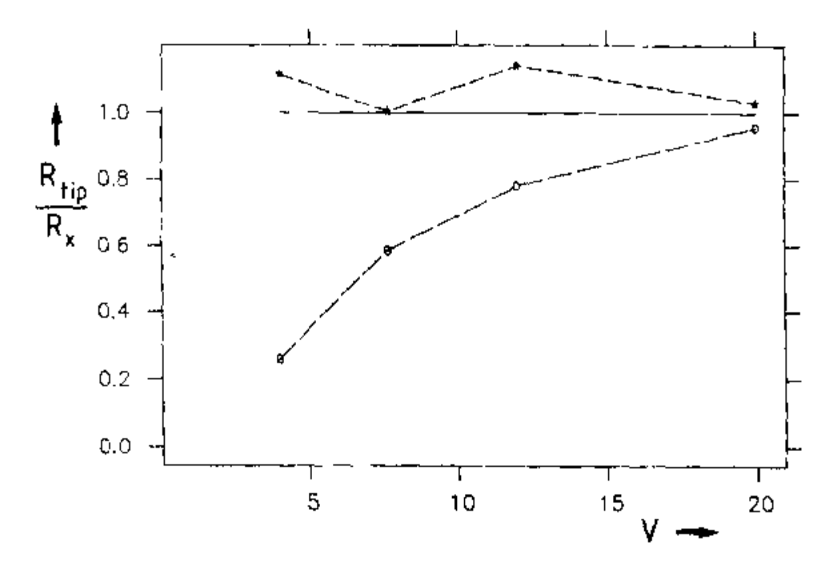


图10-27　由两种理论数值计算所得的尖端半径之比 R_{tip}/R_x（图10-24），其中 R_x 是 Ivantsov 半径（圆点）或者是可解性理论给出的半径（星号），也请参见图10-12。一直到胞状区内非常低的速度计算结果与可解性理论几乎是完全一致。而 Ivantsov 半径（对自由生长）在此不是一个好的近似，因为相邻胞的扩散场强烈交叠在一起。在速度高时自由枝晶生长本质上得到了证实（Saito 等，1990）

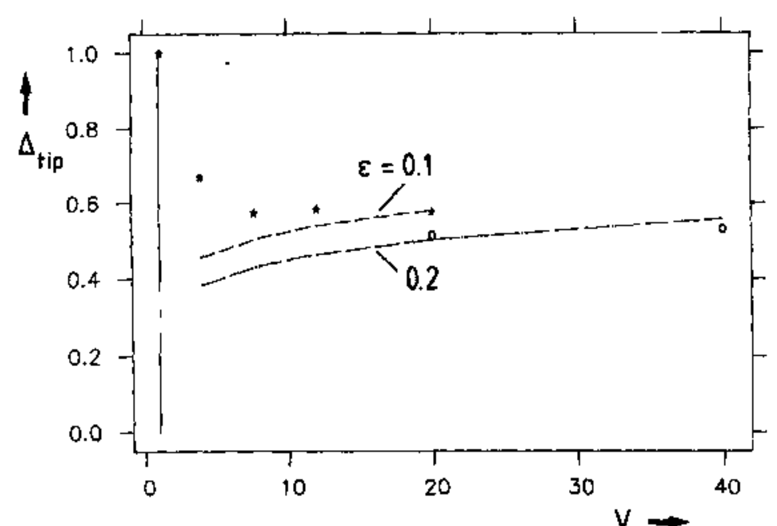


图10-28　数值模拟所得的胞晶或枝晶尖端过冷度与抽拉速度的关系。对于低速下的平界面整体守恒律强制 $\Delta=1$，随后它先是下降，直至 $l\approx\lambda$ 处，最后靠近自由枝晶情形所呈现的缓慢增加的 $\Delta(V)$ 行为（也请参见图10-40）。对毛细各向异性 ε 的预期依赖关系也在图中表现出来

现在让我们很快地扫一下式(10-106)中动力学系数的影响。由它与 $V_\perp$ 相乘这一事实可知 β 在高速时将变得越来越重要。对自由枝晶情形，当枝晶具有动力学系数 β 而且它有四次对称各向异性 β_4 时，Brener 和 Melnikov（1990b）导出了与式（10-68）相类似的标度关系

$$\beta V = \sigma_\beta \left(\frac{2D_L\beta}{d_0} \right)^{3/2} P^{1/4} \beta_4^{7/2} \quad (10\text{-}118)$$

其中常数预因子 $\sigma_\beta \approx 5$，Peclet 数 P 如先前那样按式（10-68）取值。标度关系式（10-118）由有几个非平凡幂律组成；含 $P=R/l$ 的项将尖端半径与速度联系起来，目前尚只有这一幂律得到证实(Classen 等，1990)。考虑到迄今所得到之解析与数值结果间广泛的一致性，我们并不怀疑这些标度关系（以及 Brener 和 Melnikov，1990a 所给出的其它标度关系）也适用于定向凝固条件下的 $\lambda \geq l$ 枝晶区域。

最后一点要记住的是，因推导标度关系所采用之诸近似所限，定向凝固的尖端过冷并非很小。而另一方面 $P=1$在二维和三维情形下分别对应于大至 $\Delta \approx 0.76$和0.6的过冷度，所以这些标度关系可以推广至很宽的速度范围，图10-12所示另一类自由枝晶生长情况已经揭示了这一点。

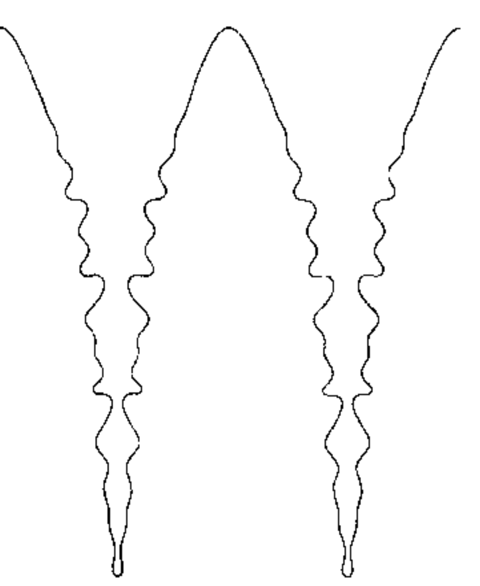


图10-29　图10-28算得的速度 $V=40$和 $\varepsilon=0.2$下形成的明显的抛物状定向枝晶。注意到这里以胞间距为单位量度尖端半径约为0.03，中性曲线的短波长极限为0.05。这与实验观测到的以尖端半径为单位量度的大的枝晶间距定性一致。尖端分裂仅在低得多的毛细各向异性情况下才被观察到

总而言之，上述研究工作表明胞晶结构向枝晶结构的转化是连续光滑的。自由枝晶情形下的标度律已经很好地表述了定向枝晶生长规律。标度行为应该在区域

$$d_0 < R \approx l < \lambda < l_T \quad (10\text{-}119)$$

内被满足，其中 λ 为初级胞间距，最近有人提出（Karma 和 Pelce，1989）从胞晶向枝晶转变可以通过振荡不稳定性来实现，对此静态近似研究尚未得到任何证据。借助于格林函数方法有可能进行完全的时间相关计算（Strain，1989），其结果或许不久将会发表。

10.5.5　初级胞间距的选择问题

·p.603·

从工程应用角度看一个重要的问题便是：如果我们已知材料的所有物性参数和定向凝固过程中诸如温度梯度和抽拉速度等实验上可控的参数，我们能否指出胞晶间距和枝晶间距？

对此问题我们需要肯定的回答，因为最终形成的合金其力学性能随初级胞间距减小将得到改善［参见 Kurz 和 Fisher（1984，1989）及其中的参考文献］。

然而严格意义上今天这一问题的答案还是否定的，不过至少有些观点认为存在某些波长（或胞间距）选择边界，借助于某些简化可以对这些边界进行估算。

这里的问题与水力学周期圆筒形态发生的情形有些相似（Newell 和 Whitehead，1969；Kramer 等，1982；Riecke 和 Paap，1986）。一横向无限的系统于圆筒形成阈值之上将形成一整束平行排列的圆筒，这就是所谓的 Eckhaus 束。在论及定向凝固的10.5.3节中

已经提到了这一点。

这些圆筒保持稳定性的原因是一无限小的扰动不足以产生或消灭一个圆筒，只有当扰动超过某一阈值这种变化才会出现。

定向凝固的情况与此不同，因为胞晶尖端构成的包络面可以产生一波长很长的光滑变形，从而积累足够的变形能，致使在某些孤立点处一个胞产生或消失。这一过程出现的征兆就是最近所猜测的振荡不稳定性（Karma 和 Pelce，1989），不过对此机制尚有争论（Kessler 和 Levine，1990）。

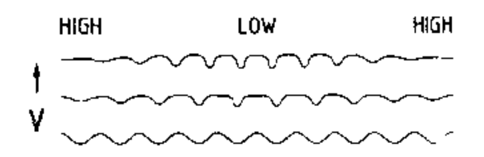


图10-30 界面胞状波长选择的数值研究，通过在热梯度场中引入一弯曲。在两边近似垂直于界面的高温度梯度使界面保持为平面，而中间的低温度梯度允许形成胞晶。弯曲轮廓固定时中间区在不同初始条件下所选择的胞间距是唯一的（Misbah，1990，未发表的结果）

对波长选择唯一性仅有的有力支持来自于一最近的研究工作，这一研究对小振幅胞状形态（正常分叉）施加一空间调制热梯度，致使胞形态出现弯曲（Misbah，1989；Misbah 等，1990a）。这一思想原先是针对水力学情况提出的（Kramer 等，1982），这就是沿界面平行方向施加周期变化的热梯度，使某些区域界面保持为平界面，而这些区域之间则出现胞状形态（图10-30）。对这样一种特定的设置，最近的分析表明（Misbah 等，1990a）在低梯度区域中心必定选择确定波长。造成这种特定构造的原因是这样允许在高热梯度区域形成任意小振幅（因此很小的铆钉力）的胞晶。

不过一般而言，由于容器壁的限制胞晶另一侧的边界条件不是严格确定的，典型情况下不会导致这样的弯曲结构［参见 Misbah (1989)，不过这是针对旋转容器中生长的情况］。因此眼下可以试图找到胞间距的长波长和短波长极限哪怕是与 Eckhaus 束类似的边界。

•p. 604•

将对小振幅胞晶的分析（Brattkus 和 Misbah，1990）推广到对深槽胞晶的分析很不容易，因为这些本质上无限的槽对横向间隔给定情况下纵向胞的数目有了拓扑学上的限制。因此胞的产生或消失可能是与具体情况有关的过程。

胞间距局域减小（或者新的胞产生）一个很自然的机制就是在一个槽内（这里液相是过冷的）发生成核，或者更有可能是槽内由侧向分枝延伸出一个新的胞。或者是胞尖端分裂（Fisher 和 Kurz，1978，1980）。

导致胞间距增加（或者是已有胞的消失）的是相反的机制，它可以通过相邻胞为扩散场而相互竞争来实现，以使得某一胞移动速度较其相邻胞稍低，结果，站在移动前沿位置上看此胞被抑制了。

曾经有许多研究者都猜测过这两种机制。最近求证枝晶区域标度关系的工作取得了某些进展。所以值得借助于这些标度关系来重新求证这些猜测。我们先考虑短波长 λ（胞间距）的情形。假定我们已经达到枝晶生长速度，即式（10-119），并忽略动力学系数。则凝固前沿看起来是单一枝晶所组成的列，各枝晶仅通过扩散场 $l<\lambda$ 维持弱的交互作用。

凝固前沿 $\zeta=0$ 在这里被理解作是与所有枝晶尖端相接的包络，所以变形前沿最小波长 λ 等于胞间距。现在基本上有两个“力”作用于凝固前沿的变形 $\partial\zeta(x,t)/\partial t$。如果某

采用抛物线关系 $z_{tip}=\lambda^2/8R$，这是针对半径为 R 的两抛物线在 $z=0$ 处相交的情况，它们相互间距为 λ。因此尾部不稳定性预期在

$$\lambda \geq \sqrt{l_T l} \qquad (10\text{-}123)$$

时会发生，式中也有一个数量级大致为1的预因子。与式(10-122)比较可以看出两种情况得到同样的标度。倒易生长速率 l 的标度遵循两临界速度间的中性稳定性曲线，注意到 $l \sim V^{-1}$ 即知方程回复到式(10-1)，从而得到 $V\lambda^2 \approx$ 常数。所得结果式(10-122)和(10-123)看起来与涉及扩散长度 l 和热长度 l_T 标度的实验结果(Somboonsuk 等，1984；Kurowski，1990；Kurz 和 Fisher，1981，1989)相一致。偏析系数趋于极限 $k\to 0$ 的情形作为奇异点在此无法可靠处理。

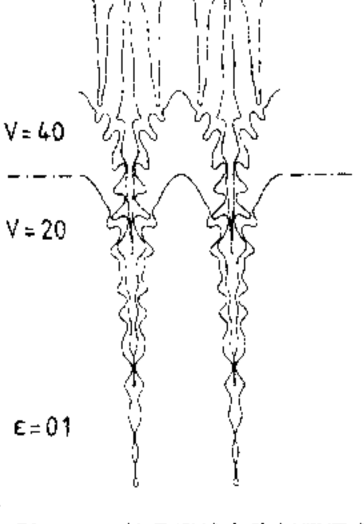


图10-31　枝晶区域内胞间距固定而生长速率突然增加时出现尾部不稳定性。靠近尖端的一个侧枝沿前方产生一扰动，随后它变成新的初级胞(实际过程中没有所加的镜面对称性)。如枝状胞对抗尖端分裂的稳定性一样(比较图10-29)，这种尾部不稳定性表现为初级胞间距的重要选择机制(参见图10-43)

前面给出的关系 $\lambda \sim l^{1/4}$①(Hunt，1979；Trivedi，1980；Kurz 和 Fisher，1981)似乎在中速区(图10-28)有效，这里 Δ 变化不大，所以有 $z_{tip}/l_T \approx 1/2$。(也请参见10.6.1节)

这些推导的一个严重缺陷是忽略了表面张力及其各向异性。迄今所分析过的实验结果看来说明关系 $V\lambda^2 \approx$ 常数近似有效，但当毛细各向异性 ε 趋于零时会发生什么情况？数值结果表明较小 ε 下速度较低时会发生尖端分裂。在一个 $\varepsilon=0$(动力学系数也为零)的系统中，当扩散长度 l 比图10-24所示中性稳定性曲线的短波长极限还要小时，对应速度下系统很可能出现混沌动力学现象，但这一看法仍然带有猜测性(Kessler 和 Levine，1986c)。

考虑铸造过程中是尾部稳定性(λ 大时)还是竞争机制(λ 小时)起主导作用时，我们趋向于前者。如果凝固前沿由一组枝晶组成，由于小角度晶界导致这组枝晶相互取向稍有差别，那么凝固前沿局域生长方向会聚的位置处胞晶将会消失，而局域方向发散的位置处会通过尾部不稳定性产生一新的胞晶。

作一小结，初级胞间距 λ 最可能的标度行为依赖于抽拉速度，根据本节讨论的结果它遵循式(10-1)和(10-123)。最近的许多实验(Billia 等，1987；Somboonsuk 等，1984；Kurowsky，1990；Esaka 和 Kurz，1985)都支持这一结论，但仍然有更多的工作需要作。

10.5.6　定向枝晶生长的实验结果

自50年代以来一直对透明模型系统定向凝固(DS)进行实时实验观测(Kofler，1950)。但是我们等待了一段时间才开始特别设计一些实验来支持那些50年代和60年代早期提出的显微组织模型。Jackson 和 Hunt(1966)的工作在这方面是一个里程碑(Hunt 等，

①　原文如此。似为 $\lambda \sim l^{1/2}$ 才合理。——译者注

1966)。他们对枝晶生长的实验研究被几个研究组作了进一步的发挥：Esaka 和 Kurz (1985)，Trivedi (1984)，Somboonsuk 等(1984)，Somboonsuk 和 Trivedi (1985)，Eshelman 等 (1988)，Seetharaman 和 Trivedi (1988)，Seetharaman 等 (1988)，de Cheveigne 等 (1986)以及其它。这些年已经取得了实质上的进展。研究工作还在不断揭示结晶过程中界面推移动力学更新更有意义的认识。

·p. 607·

DS 技术的特定价值在于不仅能够研究枝晶生长而且也能够研究胞状和平面前沿的生长形貌。当生长速率从 V_c，即开始出现 Mullins-Sekerka (MS) 不稳定性的下限速率，增加到 V_a，即平面前沿生长再次出现对应的绝对稳定性极限之上，将会按顺序形成平面、胞状和枝晶形貌，我们将按顺序讨论这些现象。

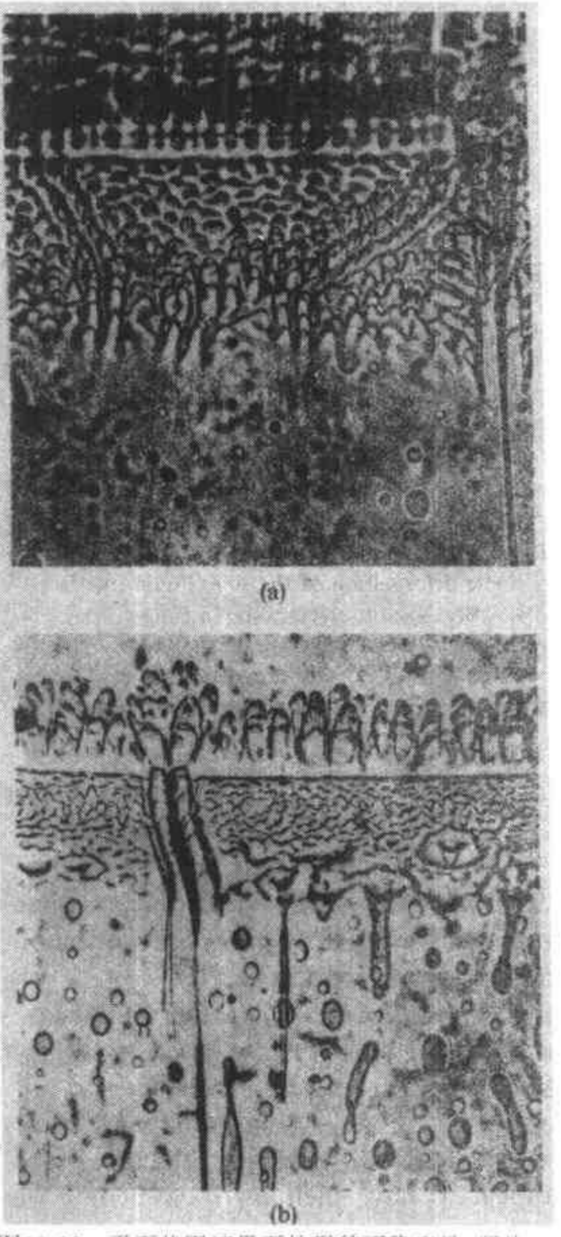
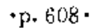


图10-32 平面状固液界面的形貌不稳定性。照片 (a) 拍摄的时间较 (b) 为早。在诸如位错、亚晶界及晶界与固/液界面交界点处开始出现的破缺现象很明显。照片宽度对应于100μm

形貌不稳定性。观察到平界面不稳定性发生在象晶界、亚晶界和位错这样的缺陷处，这些缺陷与固液界面交界处形成程度不同的凹陷，如图 10-32 所示 (Fisher 和 Kurz, 1978)。对这种破缺进行定量研究有其固有的难处，因为生长速率很低，达到稳态需要很长的时间。

图10-33所示为分配系数 k 很低（为0.1数量级）的系统中扰动振幅与波长随 V 变化函数。对 $CBr_4—Br_2$ (de Cheveigne 等，1986) 和 SCN-ACE (Eshelman 和 Trivedi, 1987) 而言，分叉是亚临界型的，即有两个临界速率，一个是生长速率增加过程中表现出的临界速率 V_c^+，另一个是生长速率下降时表现出的临界速率 V_c^-。在这些系统中无法形成振幅无限小的周期形状的界面。正如在10.5.3节中所指出的，只有 k 接近于1的系统会产生超临界（正常）分叉，临界速率是唯一确定的 V_c。图10-33b 所示的为两个不同温度梯度下波长的演化。在失稳出现之时实验确定的波长较线性稳定性分析给出的波长大2—3倍。生长速率提高到阈值之上导致波长与 $V^{-0.4}$ 成正比而下降 (de Cheveigne 等，1986; Kurowsky, 1990)。一旦不稳定性出现，结构就将进化到稳态胞状或枝晶状生长模式，至于最后那一结构优先是生长条件的问题。



·p. 608·

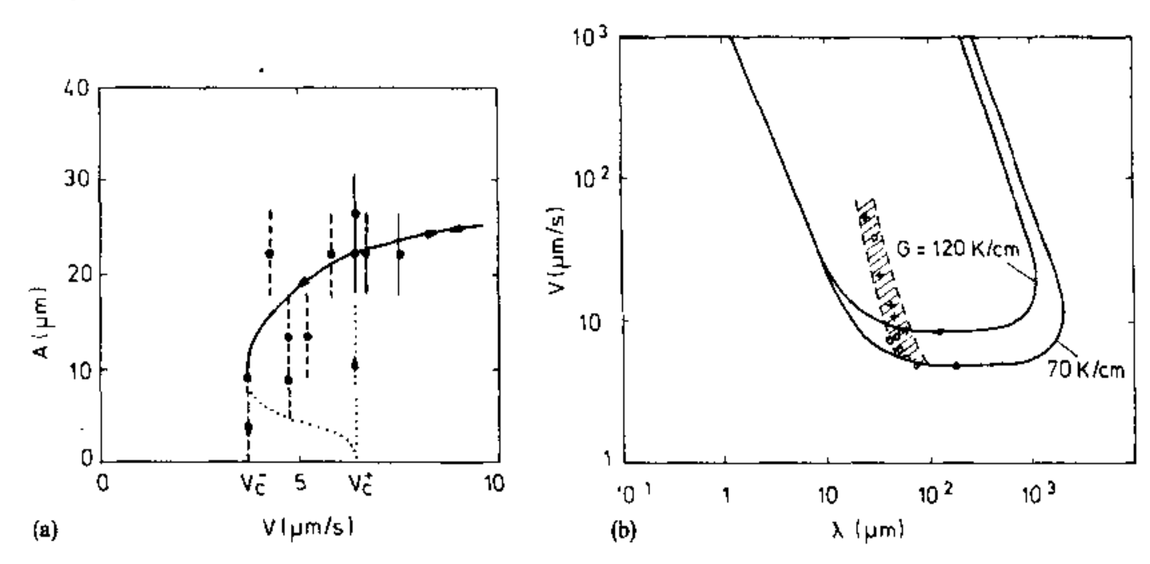


图10-33 CBr_4-Br_2溶液的固液界面周期变形的振幅 A 和波长 λ 与抽拉速度的关系 (de Cheveigne 等，1986)。图 (a) 所示为温度梯度为12K/mm 时扰动交替出现和消失的回线。图 (b) 中的曲线为标定温度梯度下算得的中性稳定性曲线。空心圆点为7K/mm 时的实验结果，十字叉表示12K/mm 时的实验结果。参见图10-21

胞晶和枝晶。随 V 的增加（或者 C_∞的增加或 G_T 的下降)，在胞晶列之外会形成柱状枝晶（图10-34)。所有三种形貌（失稳平界面，胞晶，枝晶）都有其自已的波长或列间距。由于相邻晶体间的竞争大振幅胞晶的平均间距似乎总是比平界面初始扰动波长为大，而枝晶的平均主干间距（初级间距 λ）又大于光滑胞晶之间距。有关特征间距这种变化的原因尚不清楚。后面我们还会回到这一问题上来。这样作之前需要介绍尖端生长的有关观察结果。

尖端为枝晶的“头部”，枝晶大多数结构特征都发源于此。图10-35所示的是含1.3wt.%丙酮（ACE）的丁二氰（SCN）溶液在温度梯度 G_T=16K/mm，生长速率 V=8.3μm/s 时形成的一个枝晶尖端。清晰可见最初抛物状的光滑尖端(图10-35b)。与自由热枝晶情况相反，在合金定向凝固过程中二级不稳定性在靠尖端近得多的地方即开始出现。与按尖端拟合的抛物线相比所加的温度梯度使枝晶沿主茎展宽。这一效应随温度梯度提高变得更为明显（Esaka，1986)，

·p. 609·

从十分发达的胞晶向十分发达的枝晶演化的一系列稳态生长形貌示于图10-36。除了给出各自对应生长形貌的形态和尺寸信息之外此图也包含了有关扩散长度 $l=2D/V$ 和半间距对尖端半径之比值的知识。枝晶特征扩散距离较初级间距下降得更快（图10-36)。当 $l \geq \lambda$ 时 SCN-1wt.%ACE 合金定向凝固的比值 $\lambda/2R$ 在5.5和6之间，与10.5.3节中的数值计算一致。

这些观察结果都收罗在图10-37所示曲线上，对本合金生长速率可以分为三个区：

i）低速区，胞晶无侧向分枝，尖端非抛物状；

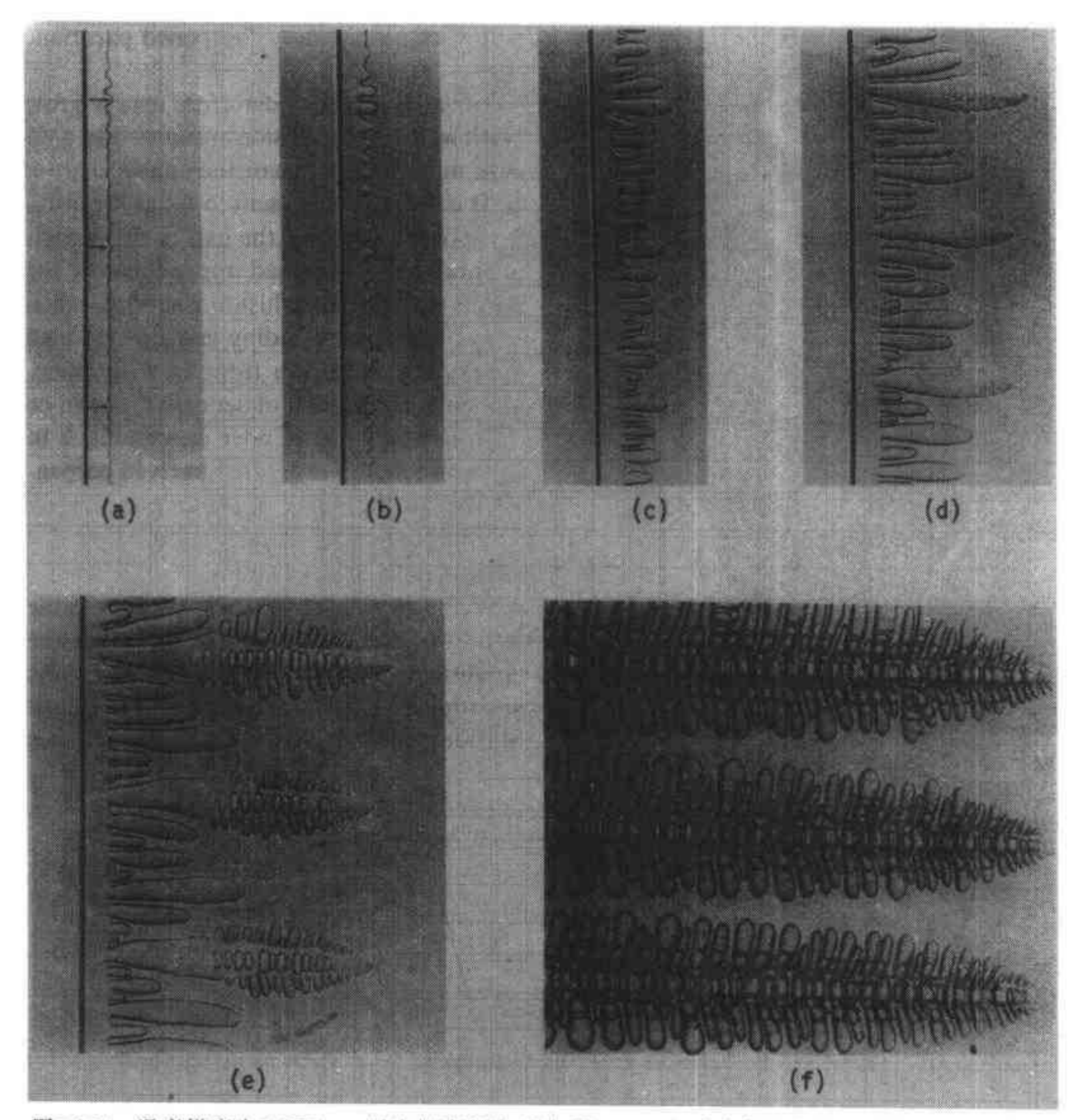


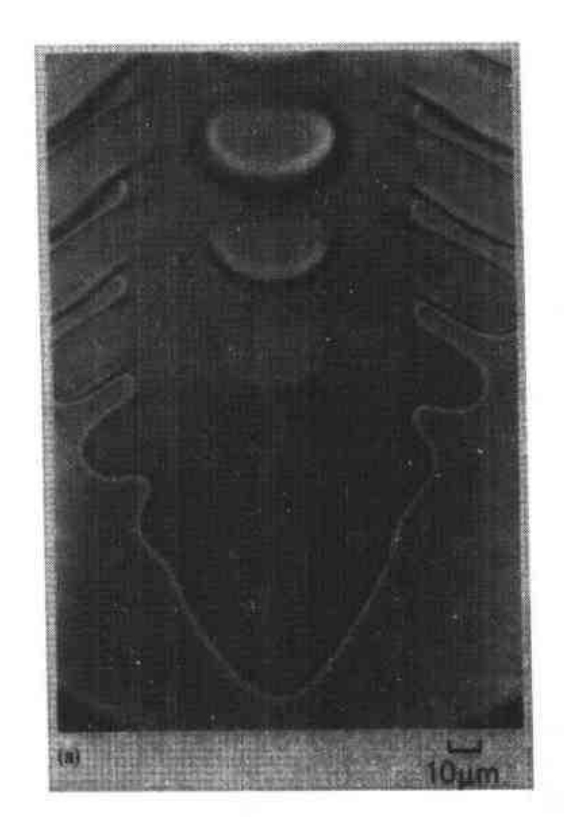
图10-34 温度梯度为6.7K/mm时生长速率从0增加到3.4μm/s对应的固液界面形貌随时间的演化（41×）。(a) 50s，(b) 55s，(c) 65s，(d) 80s，(e) 135s，(f) 740s（Trivedi和Somboonsuk，1984）

ii）中速区（V 增加5倍），形成胞状枝晶，其二级臂稍稍露头，抛物状尖端不断变尖；

·p. 610·

iii）高速区，出现枝晶列生长，侧向分枝充分，尖端尺寸较枝晶间距小得多。

现在判断实验单元隙宽的影响还很困难，隙宽在 $\lambda=l$ 时近似与扩散距离同一尺度。与此对应的生长速率也是二维枝晶生长向三维枝晶生长转变的标记，如图10-36所示。由状态 A 到状态 C，于观察面垂直方向没有看到二级臂，而从 D 到 F，即使在远离尖端的后方我们也看到了充分发展的三维枝晶。所以单元间隙或许会影响转变速率的值，但不会影响转变的定性行为。前面已经提到，理论模型（按准静态近似）只是预期了形貌的变化非常缓慢。所以将图10-36与图10-25和10-26比较是有意义的。可以看到理论和实验展示的行为定性相同，即使所采用的材料常数不同。



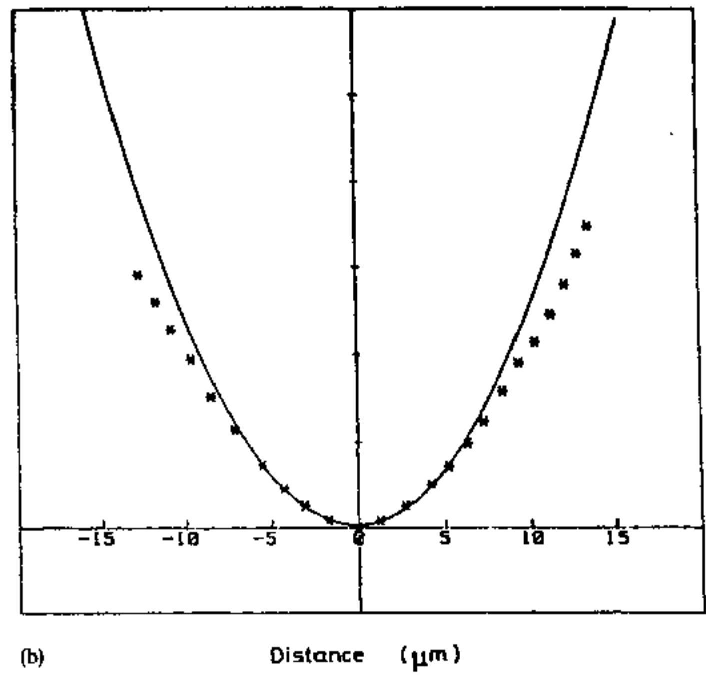


图10-35 SCN-1.3wt.%丙酮溶液定向生长枝晶尖端。(a) $V=8.3\mu m/s$，$G_T=1.6K/mm$；(b) $V=33\mu m/s$，$G_T=4.4K/mm$ 时生长尖端的抛物线拟合（Esaka 和 Kurz，1985；Esaka，1986）

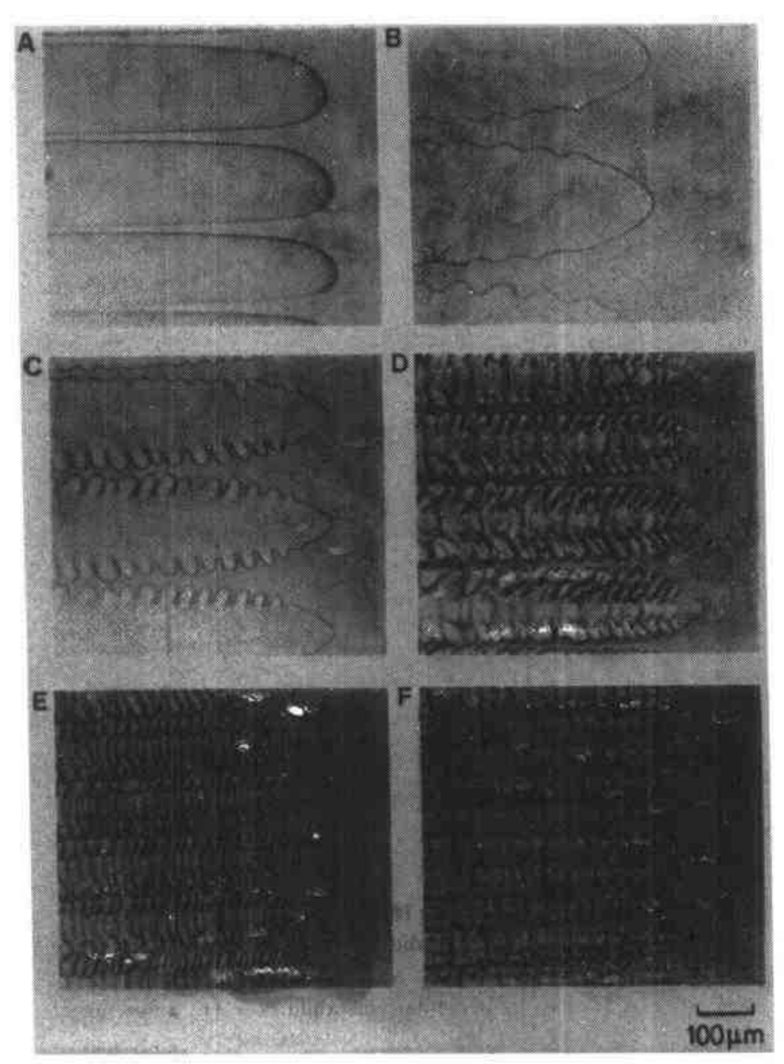


图10-36　SCN-1.3wt.%丙酮溶液胞状和枝状生长形貌；热梯度位于8K/mm<G<10.5K/mm之间（Esaka，1986）。生长速率V（μm/s），扩散长度（$2D/V$mm）和初级主干间距与尖端直径之比分别为A=1.6，1.6，2.0；B=2.5，1.0，2.5；C=8.3，0.3，5.5；D=16，0.16，6.0；E=33，0.08，7.5；F=83，0.03，9.0

初始侧向分枝间距λ_2针对尖端半径的标度结果示于图10-38[①]。两量都十分接近满足标度关系L^2V=常数或L^2C_∞=常数（这里$L\sim R$或λ_2）。图10-38b还示出量λ_p，即SCN-ACE系统中枝晶主茎上出现第一个扰动离尖端的距离。这里λ_p和λ_2数量级相同。

Esaka和Kurz对SCN-1.3wt.%ACE测得的比值λ_2/R在测量精度范围内与生长速率无关，其值为2.1±0.2（参见图10-39和表10-1)。这一结果与Somboonsuk和Trivedi（1985）的测量结果吻合得很好，他们对同一系统在很宽的生长速率，合金成分和温度梯度范围内测得其值是2.0（Trivedi和Somboonsuk，1984)。这一比值随晶体各向异性增强而增加，与数值计算结果一致（图10-26，10-29，10-13)，它随温度梯度提高而减小。另

① 本句话文不对题。——译者注

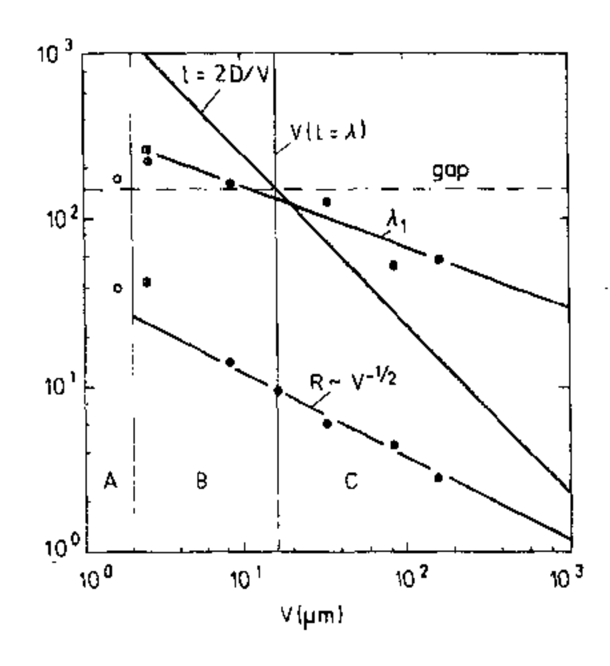


图10-37 温度梯度为9.7K/mm 时 SCN-1.3wt.%丙酮枝晶的初级主干间距，扩散长度和尖端半径对生长速率的依赖关系。图中各点对应于图10-36所列的生长条件和显微结构（Esaka，1986）。在A区没有侧向枝臂出现，尖端不是抛物状；B区中尖端已是抛物状，也出现了一些侧向枝臂；在C区侧向枝臂充分发展，抛物状尖端是孤立尖端的标志

一方面，在自由枝晶生长时比值较之要小（表10-1）。

•p.613•

枝晶尖端过冷是给定速率 V 下尖端生长所需驱动力的量度。图10-40所示为尖端温度随 V 的变化，其中过冷度定义为 T_m 与尖端温度之差。随生长速率增加，过冷度出现下降是胞状生长区域的特征，到枝晶区域过冷度又会增加（图10-28）。

•p.614•

枝晶定向凝固的特征之一是形成主干间距为 λ 的平行排列结构。它对生长速率的依赖性已经为对数作图所揭示（图10-37）。可以看到 λ 对 V 的斜率最初小于 R 对 V 的斜率。如果围绕 V 取尖端温度近似恒定的三个点（$l=\lambda$），得到斜率约为0.25，而所有测量数据给出的平均斜率是0.4。这与 Kurowsky（1990）最近的测量数据完全一致，而且还与我们在10.5.5节中的讨论相吻合。

大多数测量给出的速率指数都处在两限值0.25 0.50之间。取下限值表述为温度梯度和成分的函数给出的关系为 $\lambda \sim G_T^{-0.5}C_\infty^{0.25}$（Hunt，1979；Kurz 和 Fisher，1981；Trivedi，1984），所以图10-41所示的约化间距 $\lambda^4 G_T^2 V/k\Delta T_0$ 对 V 作图显示出不同材料除相差一个恒定因子之外有类似的行为（注意到合金的固相线液相线间隔，ΔT_0 与 C_∞ 成正比）。

然而初级间距却非唯一确定，而是分布在一个相当宽的范围内。对不同条件下定向凝固获得的高温合金测量结果示于图10-42。这种行为可以通过考虑波长（或间距）借助于尾

部不稳定性而减小这一机制来理解，具体过程很复杂。尖端后面（大约一个初级间距距离）某一区域内二级枝臂和三级枝臂经过一系列竞争最后导致三级分枝向前长出，变成一个新的主干（Esaka 等，1988），如图10-43和10-31所示。

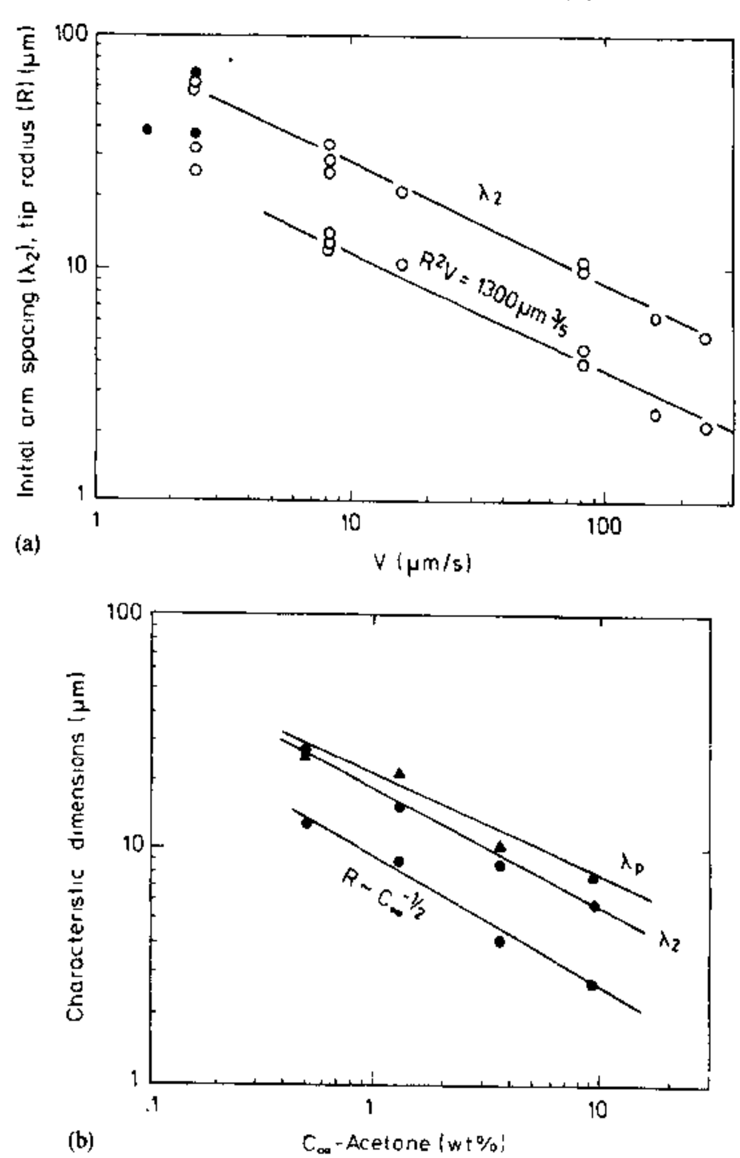


图10-38　特征尺度（尖端半径 R，初始二级枝臂间距 λ_2，二级不稳定性开始出现的距离 λ_p）与（a）生长速率和（b）合金成分的依赖关系（Esaka，1986）①

·p. 615·

高生长速率效应

---

① 图中的标注很明显有问题。—译者注

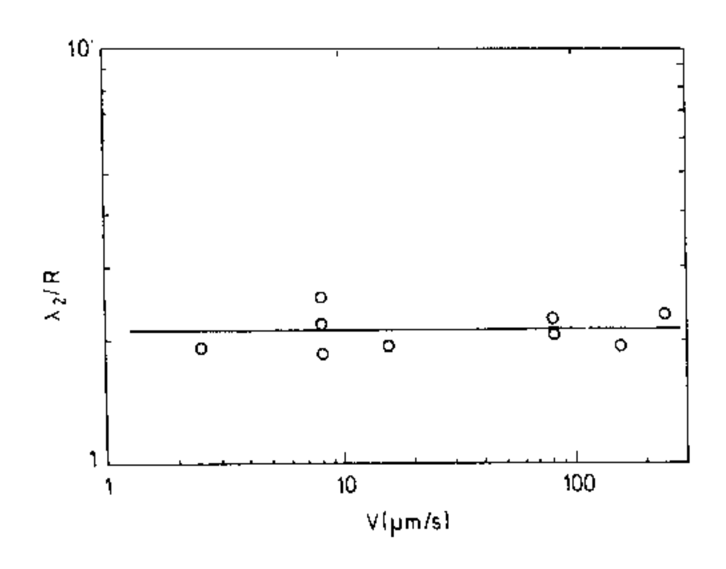


图10-39　初始枝臂间距与尖端半径之比作为生长速率的函数（Esaka 和 Kurz，1985）

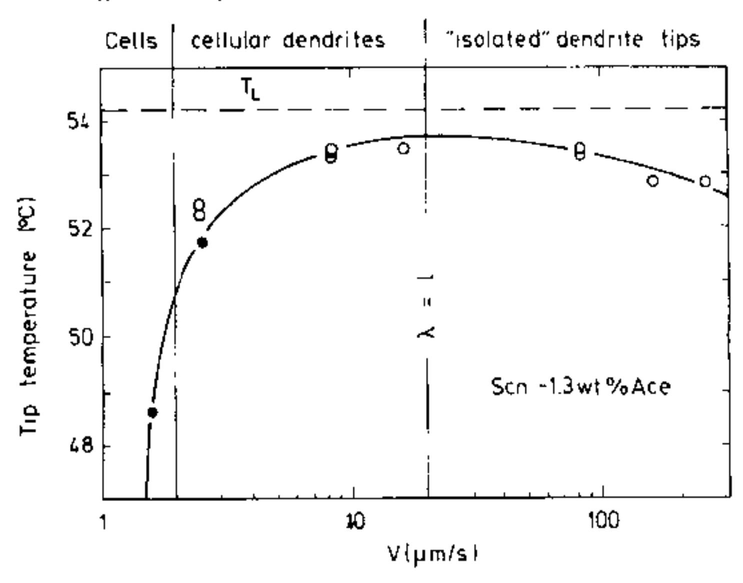


图10-40　图10-36所示枝晶尖端温度作为生长速率的函数(Esaka 和 Kurz，1985)(也请参见图10-28)

作为本节最后一个课题，将讨论最近观测到的高生长速率下一些有趣的现象。在图10-7所示类型的激光实验中，界面可能被驱动达到每秒几米的速度。在这样高的速度下结构将变得极为细小，测量得到小至10nm 的初级间距(Gremaud 等，1990)，图10-44示出测得的枝晶初级间距（实心方块），测得的枝晶二级间距（空心方块）以及根据 Ivantsov 解和可解性标度判据计算得到的枝晶尖端半径（Kurz 等，1986，1988）。λ 和 λ_2随 $V^{-0.5}$变化，当尖端 Peclet 数不是很大时尖端半径行为也是如此。Peclet 数很大（或扩散距离很小）时，毛细力占主导地位，它也是绝对稳定性极限 V_a 存在的原因。

自从 Mullins 和 Sekerka（1964）发表其经典论文之后就已经知道，在界面速率使得扩散长度达到与毛细长度同一数量级时也应该能观测到平界面形成。这一临界速率称之

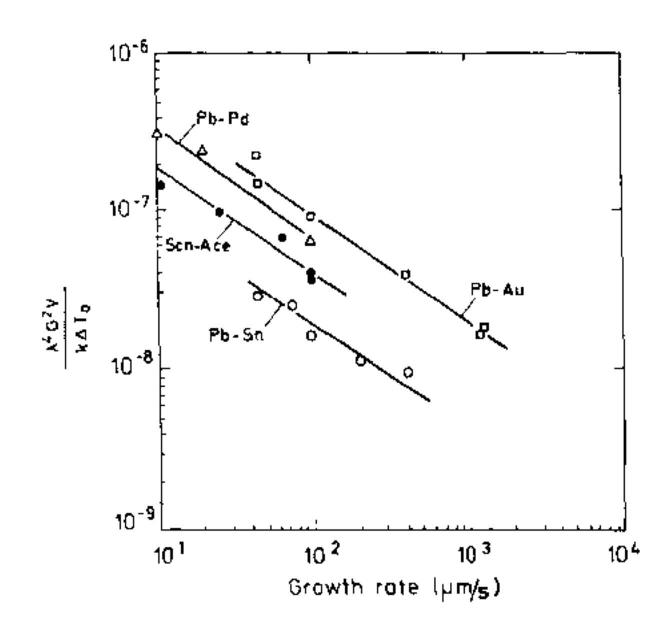


图10-41 不同合金系统归一化主干间距 λ 作为生长速率的函数 (Somboonsuk 等，1984)。注意到在高速区随生长速率的变化与10.5.5节讨论的结果相一致

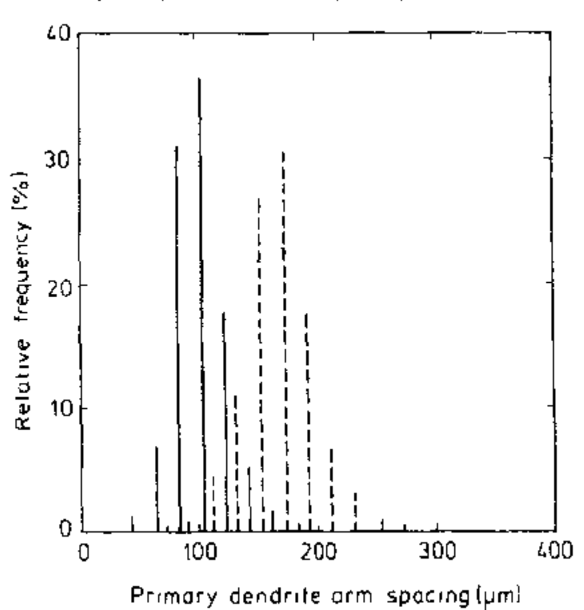


图10-42 在定向凝固 Ni 基高温合金试样横断面上测得的最近邻枝晶间距离（主干间距）分布 (Quested 和 McLean，1984)。实线是16.7μm/s 时的结果，而虚线为83.3μm/s 时的结果

为绝对稳定性极限，可以经线性稳定性分析近似计算得

$$V_s=\Delta T_0 D/k\Gamma$$

·p.616·

这里 Γ 为固液界面能与比熔化熵之比。这一极限的典型数值为 m/s 数量级。其准确值也决定于溶质扩散系数的变化（由于大过冷的缘故），决定于 k 和 ΔT_0的变化，因为生长速

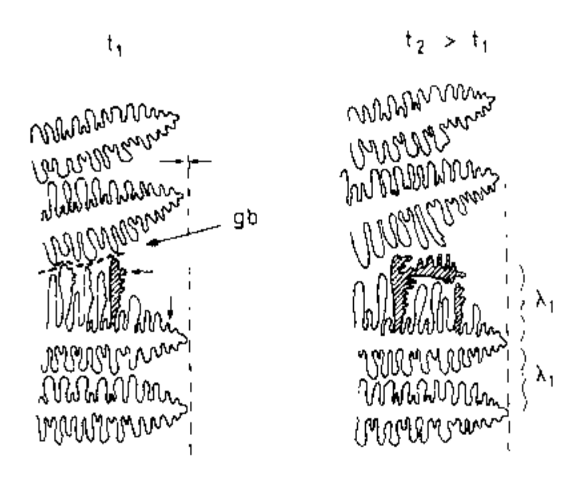


图10-43　新的主干形成机制，主干通过晶界处(gb)侧向枝臂的重复分枝、晶界处晶界枝晶使得一个三级分枝形成并在生长过程中与其它二级分枝竞争（标上阴影的枝臂）(Esaka 等，1988)

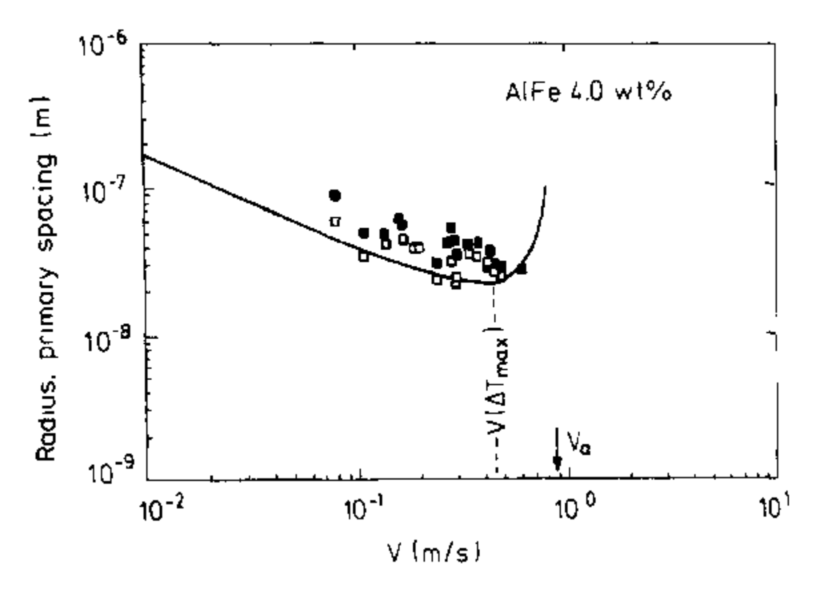


图10-44　经激光处理快凝的 Al-4wt.%Fe 合金初级间距（实心方块)、二级枝臂间距（空心方块）的实验测定值以及计算求得的尖端半径（实线)。尖端温度出现极小值或者过冷度出现极大值是接近绝对稳定性极限 V_a 时枝晶曲率过冷下降的缘故（Gremaud 等，1990）

率导致局域平衡失效，所以其值最后还决定于已不能再忽略的界面动力学。根据对几种合金系统的广泛研究，或许可以认为在 V_a 时一般观察不到简单的平面前沿生长，而是观测到一种振荡的界面，它由平界面带和枝晶形貌构成。图10-45所示为这样的一种由柱状枝晶晶粒向带状的转变。最近揭示出有混沌界面运动的可能性（Misbah 等，1990b)，提出了平界面随时间运动会发生振荡行为（Corriell 和 Sekerka，1983；Temkin，1990)。为确实形成一个绝对稳定的平固液界面，尚需要比 V_a 高得多的生长速率（图10-46)。

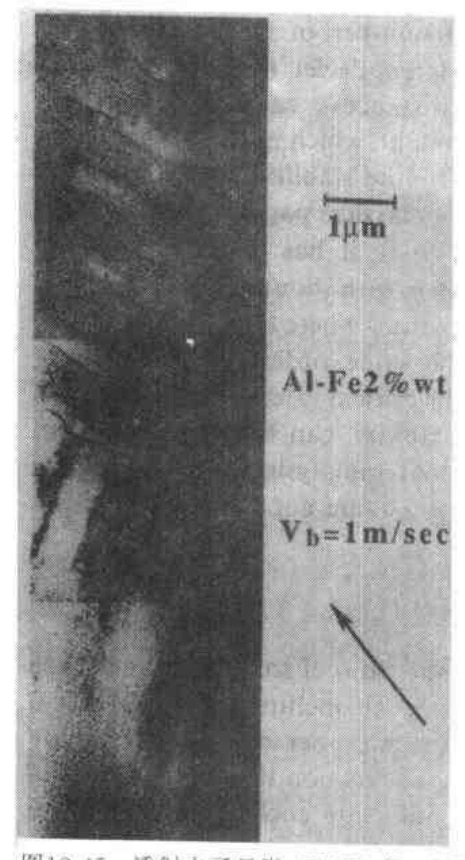


图10-45 透射电子显微（TEM）像，已揭示出激光重凝 Al-2wt.%Fe 合金枝晶结构和带状结构的明锐转变。激光扫描方向平行于窄条。生长方向是从左下部向右上部。在照片的下半部可以看到一个柱状枝晶晶粒，晶粒直径大约为1μm（Gremaud 等，1990）

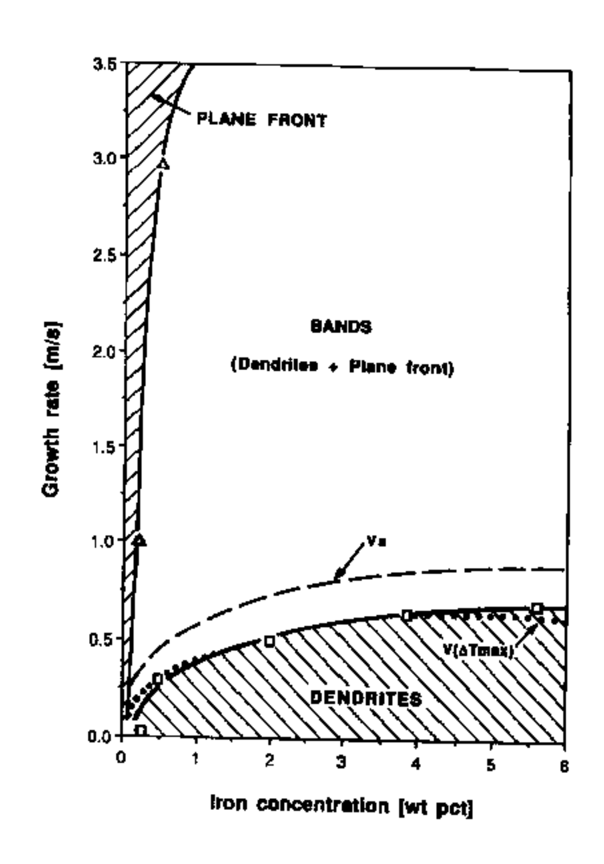


图10-46 Al—Fe 合金激光重凝后的显微组织选择图（Gremaud 等，1990）。方块和三角所指的是实验确定的枝晶向带状和带状向沉淀自由生长（平面前沿生长）的转变线。至于算得的 V（$\Delta T_{\max}$）和 V_a（虚线）的定义参见图10-44

10.5.7 推广

本节我们对凝固理论近期取得的一些新进展作一总结，其中涉及到一些实际实验中非常重要的效应。要么是观测到这些效应的实验参数已超出本文讨论过的简单模型所能及之范围，要么是有另外的因素影响固态生长。

要能够用最少的实验参数来把握一个现象的本质特征，本文论及的理论是最起码的。尽管作了一系列简化处理，但结论仍然具有一般的意义。

•p. 617•

我们对自由枝晶生长的讨论到目前为止仍局限于小 Peclet 数或者小过冷度的情况。而在定向凝固情况下我们通常处理的是 Peclet 数较大甚至很高的情形（Ben Amar 1990；Brener 和 Melnikov，1990a）。Brener 和 Melnikov（1990a）曾揭示出如果 $P\epsilon^{1/2}$大约增至1以上就会偏离枝晶标度。在生长速率很高时，界面处动力学系数也不能忽略。由此所提出的标度关系（Brener 和 Melnikov，1990b）得到了数值结果的证实（Classen 等，1990），同时理论上对表面张力和动力学系数的组合各向异性进行了分析（Brener 和 Levine，1990；

Ben-Jacob 和 Garik，1990)。Caroli 等 (1988) 对界面稳定性受动力学系数的影响进行了一般性的分析，而 Glicksman 和 Temkin (1984) 就共晶生长处理了同样的问题。当各向异性比目前所考虑的还要高的话，晶体长大就会出现小面。单一枝晶的情况 (Adda Bedia 和 Ben Amar，1990；Maurer 等，1988；Raz 等，1989；Yokoyama 和 Kuroda，1988) 和定向凝固的情况 (Bowley 等，1989) 都曾被分析过。在空间受限制的情况下观测到了非正常的枝晶网络 (Raz 等，1990)。

我们处理定向凝固时只明确考虑一种扩散场，即成分扩散。如果是简单材料枝晶生长(热扩散)，少量杂质的存在或许不可忽视。Ben Amar 和 Pelce (1989) 最近重新考虑过这一问题，证实了先前的结论 (Karma 和 Langer，1984；Karma 和 Kotliar，1985；Lipton 等，1987)，即杂质会提高枝晶生长速率。

实际上很重要的问题涉及到生长后期，在偏析的同时出现侧向分枝结构的粗化 (Kurz 和 Fisher，1984)。如果弹性力不是特别重要的话，已经普遍接受了这样的观点，即扩散粗化过程中关系式 $L^* = A + Bt^{1/3}$ (Huse，1986) 很好地表述了特征长度尺度 L^* 随时间的变化。这证实了经典的 Lifshitz-Slyozov-Wagner 理论 (Lifshitz 和 Slyozov，1961；Wagner，1961；Kawasaki，1990)。不过这一结论并未涉及具体的几何构造，例如定向凝固的情况，它还要求温度保持恒定。

我们尚只是简略地提到定向凝固速度非常高时从枝晶列回到平面前沿的转变。此时动力学系数的重要性为 Brener 和 Temkin (1989) 所证明，而且最近 Misbah 等 (1990b) 还指出在此区域有可能发生类似于 Kuramoto-Sivashinsky 方程所描述的那种混沌动力学现象。

对共晶稳定性分析揭示了丰富的动力学现象 (Datye 等，1981)。共晶中出现倾斜层状排列的可能性最近为 Caroli 等 (1990) 以及 Kassner 和 Misbah (1990a) 所证明，类似地，Levine 和 Rappel (1990) 证明高速定向凝固时有同样的现象。这一现象已在近晶型液晶实验 (Bechhoefer 等，1989) 和共晶实验中观测到。

·p. 618·

最后是液相和固相的密度差问题，它对生长模式应该会有明显的影响 (Caroli 等，1984，1989)。枝晶生长中的强迫流动问题已为 Ben Amar 等 (1988)，Ben Amar 和 Pomeau (1990)，Bouissou 和 Pelce (1989)，Bouissou 等 (1989，1990) 和 Rabaud 等 (1988) 作过较为详细的处理。至于对流不稳定性的其它原因 (Corriell 等，1980；Vol. 15，Chap. 12) 实在无法在此讨论，因为有关文献实在太多，而且就本章宗旨而言尚不够专门化。

10.6 共 晶 生 长

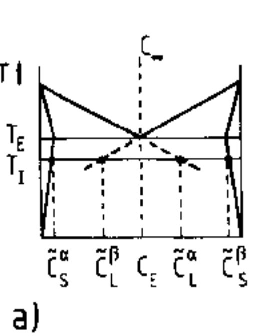
10.6.1 基本概念

共晶生长是二元系统的一种凝固模式。这一模式只在相图中特定点附近起作用，它有一些独特之处 (Kurz 和 Fisher，1984；Lesoult，1980；Hunt 和 Jackson，1966；Elliott，1983)。

共晶生长关键之处在于成分靠近C_E的二元液相凝固时会分裂成两种不同的固相：一相A原子浓度高而B原子浓度低，另一相则与此相反。两相交替出现呈层状分布，或者一相呈纤维状分布于另一相的基体之中。

共晶合金存在的条件之一很明显便是相图（示意于图10-19）有共晶温度T_E。两相区在（T_E，C_E）处相遇，两液相线在此相交，然后作为介稳态液相线（点划线）继续延伸至温度低于T_E的区域。这是合金（如Pb—Sn合金）的一种材料性质。另一条件则是高温液相浓度的实验起始条件。假定我们正在一温度梯度场中移动一盛有浓度为C_∞液相的容器，其固相是冷的而液相是热的，凝固前沿正沿正z方向向液相区推进。作为一静态解，我们发现类似于简单定向凝固的条件，那就是沿界面前沿的固相平均浓度$\overline{C}_S$必须与C_∞相等以满足整体质量守恒以及使界面前沿附近浓度包保持静态。

现在假定液相无穷远处浓度C_∞接近于C_E，而界面温度为T_E。固相可以分裂成空间上交替出现的两相，它们分别位于平衡（共存）固相线$\tilde{C}_S(T_I)$上，在$T_I<T_E$下一相靠近$C\to0$而另一相靠近$C\to1$。要知道会出现什么情况，我们不妨研究液相浓度C_∞严格位于共晶成分$C_\infty=C_E$时的情况。$T_I<T_E$时现在可以形成浓度分别为$\tilde{C}_S^\alpha$和$\tilde{C}_S^\beta$的交替排列的层状固相（图10-47），对应的介稳态液相线浓度分别是$\tilde{C}_L^\alpha$和$\tilde{C}_L^\beta$。对两固相而言现在的液相浓度$C_\infty=C_E$则位于温度为T_I的介稳态两相区内：$\tilde{C}_S^\alpha<C_\infty<\tilde{C}_L^\alpha$及$\tilde{C}_L^\beta<C_\infty<\tilde{C}_S^\beta$。原则上说也应该考虑介稳态固相的可能性（Temkin，1985），为简单起见这里就忽略了。



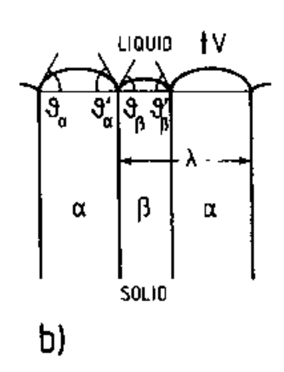


图10-47 对称共晶相图（a）与共晶生长层片胞（b）草图。图中，α，β分别是成分为$\tilde{C}_S^\alpha$，$\tilde{C}_S^\beta$的固相。界面的平均温度在低于共晶温度T_E的T_I附近。界面处的液相处于亚稳成分（（a）中虚线）。（b）中固液界面是弯曲的，在三相共存点与α-β界面相遇

未能为一个层片所吸收的剩余物质无需连续向无穷远处扩散，而只需输送给近邻层片，相对C_∞而言它的成分正好相反。为简单起见我们再假定相图是对称的，这种传输通量平衡可以写成

$$VC_E(1-k)=D\frac{\Delta\tilde{C}}{(\lambda/2)} \tag{10-124}$$

其中左边描述的是以速度V生长时每一层状界面处必须排出的物质通量J，它因而必须与经$\lambda/2$距离扩散到近邻层片的扩散通量（经液相扩散，因为我们忽略了固相中的扩散）保持相等。$\Delta\tilde{C}=\tilde{C}_I^\alpha-\tilde{C}_L^\beta$为层片界面处液相的浓度差，$k<1$为偏析系数。

·p. 619·

将液相线斜率$dT/d\tilde{C}_L$当作材料参数来使用，则可以将温度下降$\Delta T_I=T_E-T_I$写成

$$\Delta T_I=\Delta\tilde{C}2\left|\frac{dT}{d\tilde{C}_I}\right| \tag{10-125}$$

（假定了围绕C_E相图是对称的），因此有

$$\Delta T_l = 2\left|\frac{dT}{d\tilde{C}_L}\right| C_E\ (1-k)\ \frac{\lambda}{l} \qquad (10\text{-}126)$$

这里 $l=2D/V$ 还是扩散长度。

迄今我们都忽略考虑界面上液相与两固相层片 α 和 β 相交的奇异点（图10-47）。在这一实空间上的三节点（三相交汇点）处，力学平衡条件要求将 α、β 和液相分开的三个界面的界面张力之合力相消为零。按最简单的表示，这一条件定义了两固液界面相对于平界面有夹角 θ_α，θ_β。所以生长前沿就变成波纹状，界面就有了局域曲率。更糟糕的是没有什么能保证 α-β 固固界面方向确实与生长方向平行。如果为简单起见再采用对称性假定，我们倒是能暂时忽略这个问题。这时每一层片生长前沿曲率就与 λ^{-1} 成正比。根据吉布斯-汤姆孙关系，式（10-97），这一曲率要求界面温度较 T_l 还要有下降，即下降 ΔT_K：

$$\Delta T_K = T_E d K \qquad (10\text{-}127)$$

这里 d 为有效毛细长度，它依赖于表面张力，K 现在取为 λ^{-1}。

由此，共晶生长时 T_E 之下总的温度下降可以写成

$$\Delta T = \Delta T_l + \Delta T_K = T_E\left\{a_l\ \frac{\lambda}{l} + a_K\ \frac{d}{\lambda}\right\} \qquad (10\text{-}128)$$

其中 a_l 和 a_K 为无量纲常数。

将这一过冷对层间距作图，可以发现有一最小过冷 $\partial\Delta T/\partial\lambda=0$ 出现在

$$\lambda = \sqrt{a_K/a_l}\ \sqrt{ld} \qquad (10\text{-}129)$$

处。

这又是我们在式（10-1）中猜度的基本标度关系，在本章中已多处碰到，都是源于驱动力和稳定力的相互竞争，式（10-128）已直观地表述了这一点。

·p. 620·

对共晶生长更完整的理论分析出自于 Jackson 和 Hunt（1966）具有开拓意义的论文，时至今日它仍然是标准的参考文献。此文的一个基本假定就是关于通量和温度的边界条件是整个界面取平均的结果。由这一假定导出式(10-128)，而且界面最小过冷被认为是系统的状态点，其相间距由式（10-129）给出。

Dayte 和 Langer（1981）则由这种静态计算推进到动力学稳定性分析，其中固-固-液三节点可以沿平行和垂直于局域生长方向移动，但要求与界面前沿局域取向的法向发生耦合。分析表明边缘稳定性点与最小过冷点完全重合。

位于热梯度场中的共晶生长基本模型方程也可以在下面写成标度形式（Brattkus 等，1990；Caroli 等，1990）。忽略固相中的扩散（单侧模型）并假定共晶浓度 C_E 附近溶质有单一扩散系数 D（图10-47），为简单起见我们假设相图是对称的。

定义相对（局域）浓度隙为

$$\delta = \frac{\Delta C_\alpha}{\Delta C} \qquad (10\text{-}130)$$

其中 $\Delta C_\alpha = C_E - \tilde{C}_S^\alpha(T)$，$\Delta C_\alpha = C_E - \tilde{C}_S^\alpha(T)$ 和 $\Delta C = \Delta C_\alpha + \Delta C_\beta$。

无量纲成分因而定义为

$$u = \frac{C - C_E}{\Delta C(T_E)} \qquad (10\text{-}131)$$

还有（与先前的定义相反），我们以扩散长度 $\tilde{l}$ 和时间 $\tilde{\tau}$ 来度量长度和时间

$$\tilde{l}=D/V, \quad \tilde{\tau}=D/V^2 \tag{10-132}$$

（注意到这里 $\tilde{l}$ 与先前定义差一个因子2。）我们只讨论对应于层状共晶的二维情形，扩散方程现在定义成

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\nabla^2 u+\frac{\partial}{\partial z}u \tag{10-133}$$

界面 $z=\zeta(x,t)$ 处守恒律表为

$$-\boldsymbol{n}\cdot\nabla u=\Delta(x,t)(1+\zeta)n_z \tag{10-134}$$

其中单位矢量 $\hat{n}$ 为界面法向，而

$$\Delta(x,t)=\begin{cases}\delta & 对于\ x\ 在\ \alpha/\lambda\ 前区\\ \delta-1 & 对于\ x\ 在\ \beta/\lambda\ 前区\end{cases} \tag{10-135}$$

边界上的吉布斯-汤姆孙关系变成

$$u(\zeta,t)=\begin{cases}-d_\alpha K-\dfrac{\zeta}{l_{T_\alpha}} & \text{in } \alpha/\lambda \text{ regions}\\ d_\beta K-\dfrac{\zeta}{l_{T_\beta}} & \text{in } \beta/\lambda\text{-regions}\end{cases} \tag{10-136}$$

（Geilikman 和 Temkin，1984考虑过动力学系数的影响）。最后，与简单定向凝固相比一个新的条件是三界面相遇的三节点处应该满足力学平衡：

$$\gamma_{\alpha l}+\gamma_{\beta l}+\gamma_{\alpha\beta}=0 \tag{10-137}$$

其中表面张力矢量 γ 的方向取法是每一矢量原点在三解点处并与对应的界面相切。K 为界面的局域曲率，当固相向液相侧凸出时为正。针对 α 相而言无量纲毛细长度和热长度为

·p. 621·

$$d_\alpha=\frac{1}{\tilde{l}}\cdot\frac{\gamma_{\alpha l}T_E}{m_\alpha(\Delta C)L_\alpha} \tag{10-138}$$

$$l_{T_\alpha}=\frac{1}{\tilde{l}}\frac{m_\alpha(\Delta C)}{G_T} \tag{10-139}$$

对 β 相有类似的关系式，其中 $m_\alpha=|dT/dC_l^\alpha|$ 为液相线斜率绝对值，G_T 为恒定热梯度，L_α 为比潜热。在无穷远处 $z\to\infty$，式（10-133）的边界条件就是 u_∞，它依赖于液相中的初始浓度。这就构成了一闭合的方程组。

共晶前沿的扩散场可以设想由两部分组成：一是厚度为 $\tilde{l}$ 的扩散层，它与整体溶质排出过程有关，另一个是尺度为 $\lambda(\lambda\ll\tilde{l})$ 的固相周期结构导致的扩散层调制。当前沿变形的幅度较之这些长度小时，Jackson 和 Hunt（1966）给出的平均近似处理（也请参见 Dayte 和 Langer，1981）看起来是正确的。

这一点最近又为 Caroli 等（1990）研究过，他们发现只有在大的热梯度

$$G_T\gg Vm(\Delta C)/D \tag{10-140}$$

极限下这一近似才是合理的。尽管实验上要满足这一近似并不容易。

为试图将波长选择机制弄明白，Dayte 等（1981）（Langer，1980b）考虑过图10-48所示的局域波长有限振幅扰动。这种处理方法在 Brener 等（1987）更为细致的理论中得到了运用。他们导出了一个波长 λ 的近似势函数，认为在有限振幅噪声作用下平均所选波长由

层片的产生速率与湮没速率间的平衡来定义。换句话说，某一层片被相邻层片抑制而消失，新层片通过成核过程而形成，两者速率相等就选择出一平均相间距 $\bar{\lambda}$，因为两者都依赖于 λ。体系的状态点被发现正位于对应最小过冷（或者在等温过程中是最大速度）的波长附近有限间隔内，这也正是式（10-129）所预言的。

·p. 622·

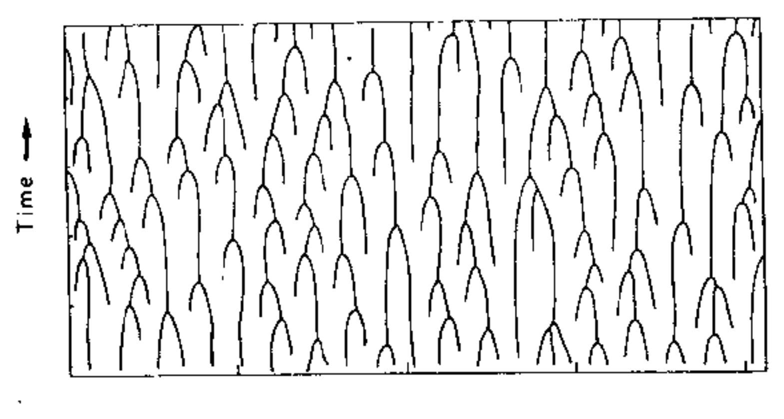


图10-48　共晶生长简化模型给出的层间距随时间的紊动行为（Dayte 等，1981）

最近进一步的理论工作进展（Coullet 等，1989）表明层片的取向（材料参数各向同性）虽然有必要保持与界面生长方向平行，但是取向可以按某一特定角度倾斜并侧向传播（Caroli 等，1990；Kassner 和 Misbah，1990a）。最后发现（Kassner 和 Misbah，1990b）共晶凝固的标准模型本身有一个内秉标度结构

$$\lambda \sim \sqrt{l\bar{d}} \cdot f(l/l_T) \qquad (10\text{-}141)$$

其中标度函数 f 仅依赖于 l/l_T，所以在 $2l \leq l_T$ 时，或者说速度足够高时有 $\lambda \sim V^{-1/2}$，而在速度较低时指数相应要小：$\lambda \sim V^{0.3}$。这一结果与通常定向凝固的观点吻合得很好，而且也说明了很多实验数据（Lesoult，1980）。

总而言之，共晶层间距的选择看来满足式（10-1）或者（10-129），不过这一领域仍然非常活跃，或许在不久的将来会有凝固过程形态选择详细机制的更进一步认识。

10.6.2　共晶生长的实验结果

在60年代后期和70年代初期共晶生长是实验工作者很感兴趣的课题。进行实质性研究的动力来自于制备出新的一类高温材料的可能性。性质差别很大的两相自生定向凝固是一种有意思的制备具有特别性质复合材料的方法。不过，由于这些材料在气体涡轮机的恶烈环境下并不比更常见的定向凝固枝晶高温合金表现得更好，研究的兴趣随之冷了下来。所以大多数共晶实验研究都是在1980年之前完成的（有关综述参见 Kurz 和 Sahm，1975；Elliott，1983）。有一个例外是对铸造共晶合金如铸铁（Fe—C 或者 Fe—Fe_3C）和 Al—Si 合金的研究仍在继续。

铸造合金一般经过孕育而以等轴方式凝固（自由共晶生长）（参见15卷第1章）。不过这一变化事实上并未使合金生长行为有本质的不同，因为第二组元浓度很高，几乎在所有情况下生长都是由溶质扩散所控制的，因此上述模型适用于定向凝固和自由凝固。

不同合金可以划分为四类（Kurz 和 Fisher，1984）：层状或者纤维状系统，非小面/非小面（nf/nf）或者非小面/小面（nf/f）系统。

·p. 623·

小面和非小面生长行为的差别可以借助于熔化熵来说明。液相和固相的熵差别 ΔS_f 小（典型情况是金属和诸如 SCN 和 PVA 等塑性晶体），导致生长按非小面方式进行，界面原子级是粗糙的。ΔS_f 值大的材料易于形成原子级光滑界面，这会导致宏观上小面形态形成。

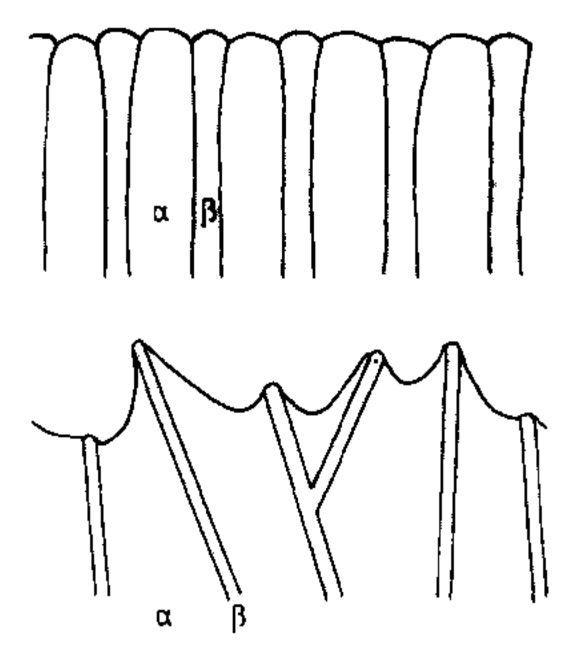


图10-49 (a) 规则共晶 (nf/nf) 和 (b) 非规则共晶 (nf/f) 生长固液界面形貌

对应非小面/非小面共晶，(一共晶相) 体积分数小于0.3一般形成纤维状，而体积分数在0.3至0.5之间层状结构优先形成。通常认为 nf/nf 共晶（常常是简单的金属/金属系统）的显微组织是规则的，而 nf/f 共晶（多数是上面提到的铸造合金）显微组织则是非规则的。图10-49示意所示为两种情形下的生长前沿形貌。易于理解 nf/nf 共晶生长较之 nf/f 共晶生长更多地接近于稳态生长。

规则结构

将诸如极值生长这样的判据应用到修正模型扩散方程（Jackson 和 Hunt，1966），即式（10-128），对 nf/nf 共晶得到众所周知的关系式［式（10-129)]：

$$\lambda^2 V = C$$

$$\Delta T^2 / V = 4C'$$

式中 C 和 C' 为常数。图10-50示出很多共晶系统中都观测到这种行为关系，其中一些系统的生长速度覆盖达五个数量级范围。不过分析共析系统时结论就远非那么明确(共析体就是将液相替换为固相的“共晶”)。在这些系统中通常会在某些参数变化范围内观测到 $\lambda^3 V$ 的关系（图10-50b）［参见式（10-141)]。

·p. 624·

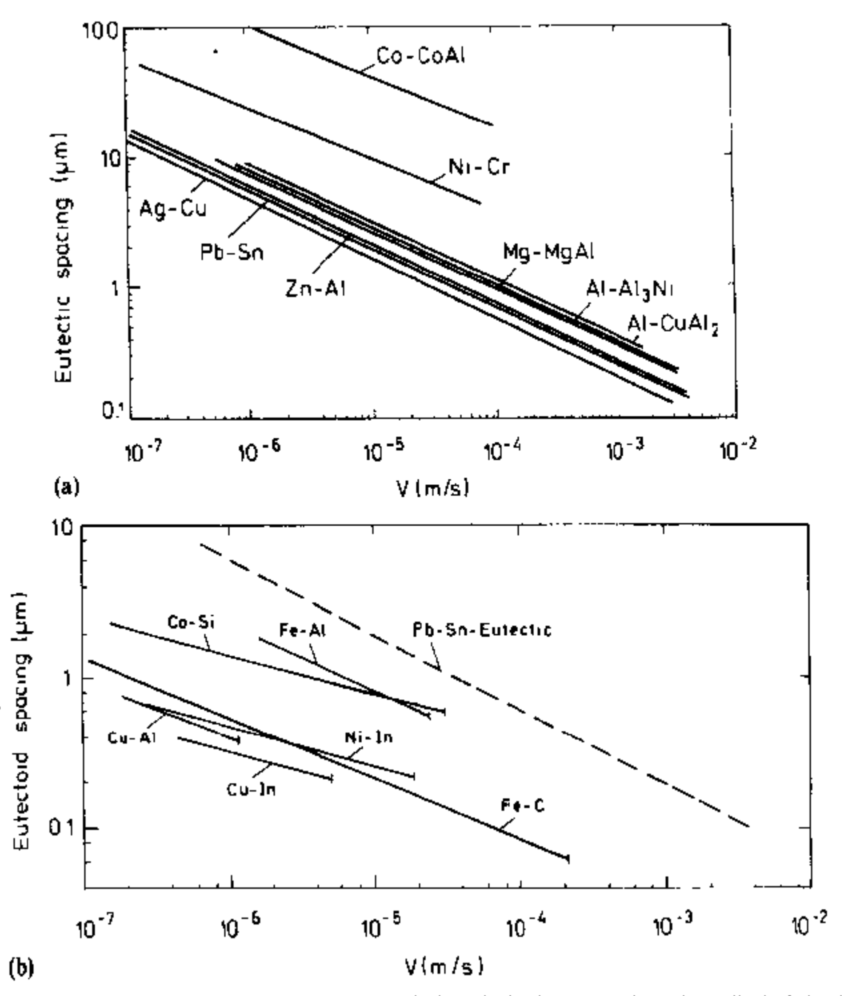


图10-50　(a) 定向凝固共晶和 (b) 定向共析转变的共析体层间距作为生长速率的函数 (Kurz 和 Sahm, 1975)

一般意义上可以说共晶生长研究在材料研究中是被低估了，为更深入地理解其生长过程尚需更进一步的仔细研究。最近 Trivedi 及其合作者已经开始了这一工作，这里介绍他们的部分研究结果。图10-51示出共晶相间距也并非是完全唯一确定的。对应于每一生长速率，相间距围绕其平均值有相当宽的分布区域 (Trivedi 等，1990)。共晶运行状态范围由永无休止的错节产生和运动过程来决定(见下文)。这一过程是三维的，二维计算并不能真正对此进行模拟。

图10-52中平均相间距表示为点，而其分布边界则由误差棒来表示。根据 Jackson 和 Hunt (1966) 的稳定性分析所算得的相间距分布范围，可以看到实验测得的最小值与理论预言的最小值相吻合 (也请参见10.6.1节)。不过这尚不足以支持这一理论，因为所知的几个系统物性参数并不准确。另一方面，很明显共晶相间距分布并没有达到稳定性上界 (突发性破缺)，至少对 nf/nf 共晶系统是这样。有某种其它机制约束相间距的上界。相间距调整是很快的过程，当相间距增加时其调整速率也增加 (Seetharaman 和 Trivedi, 1988)。

·p. 626·

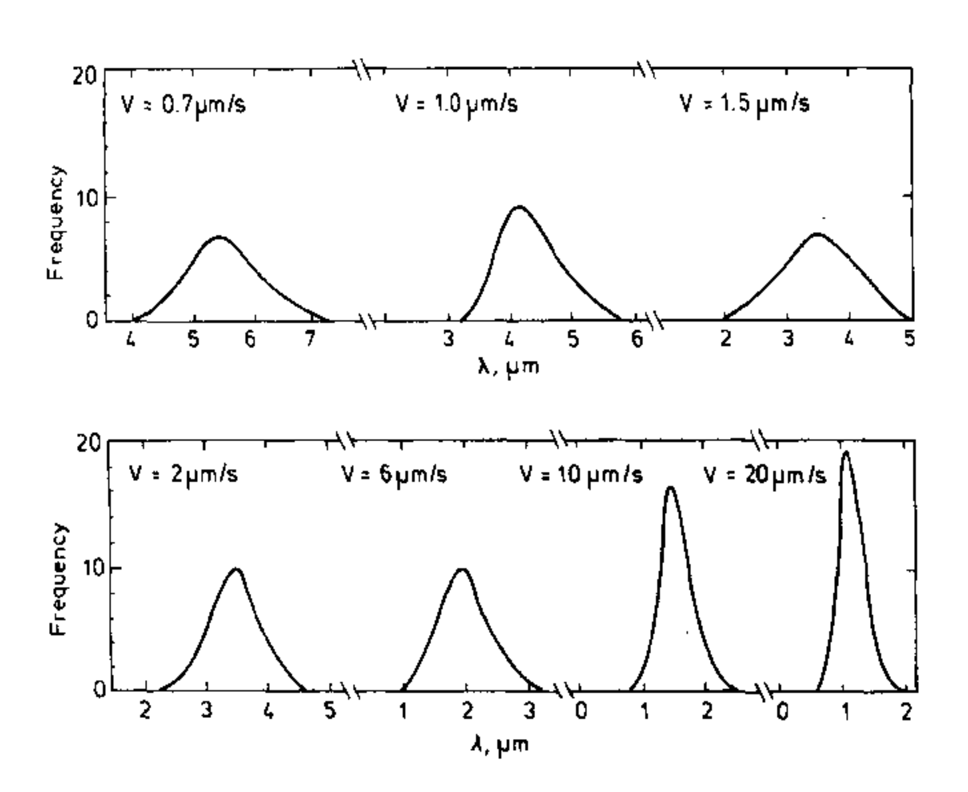


图 10-51　不同生长速度下 Pb—Pd 共晶的共晶相间距分布曲线（Trivedi 等，1990）

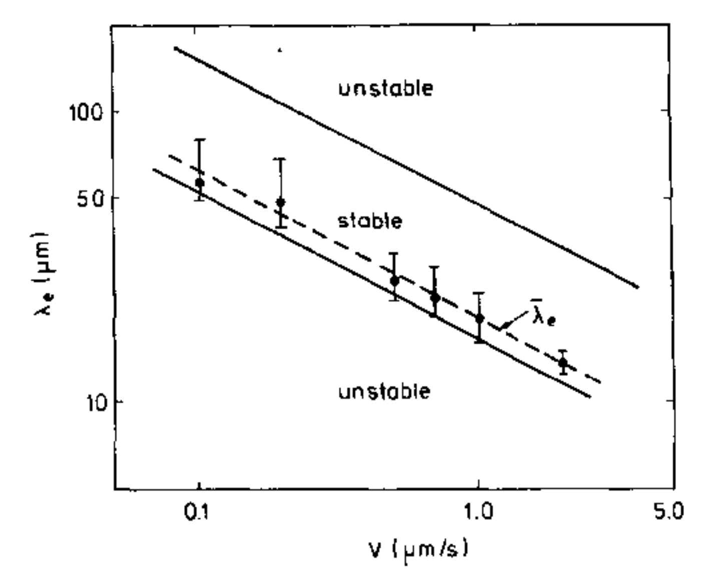


图10-52　$CBr_4-C_2Cl_6$共晶不同速度下相间距变化范围的实验结果与两个边缘稳定的相间距值的理论计算结果（实线）进行比较（Seetharaman 和 Trivedi，1988）

非规则共晶

上述共晶相间距和过冷度作为生长速率的函数关系对诸如 nf/f 型铸造合金 Fe—C 或 Al—Si 等非规则系统也是有价值的［图10-49（b）］。Jones 和 Kurz（1981）引入了一个因子 φ，它等于非规则结构的平均相间距（λ）与极值处相间距之比，这样就导得下列关

系式：

$$\langle\lambda\rangle^2 V=\varphi^2 C$$

$$\langle\Delta T\rangle^2/V=[\varphi+(1/\varphi)]^2 C'$$

错节

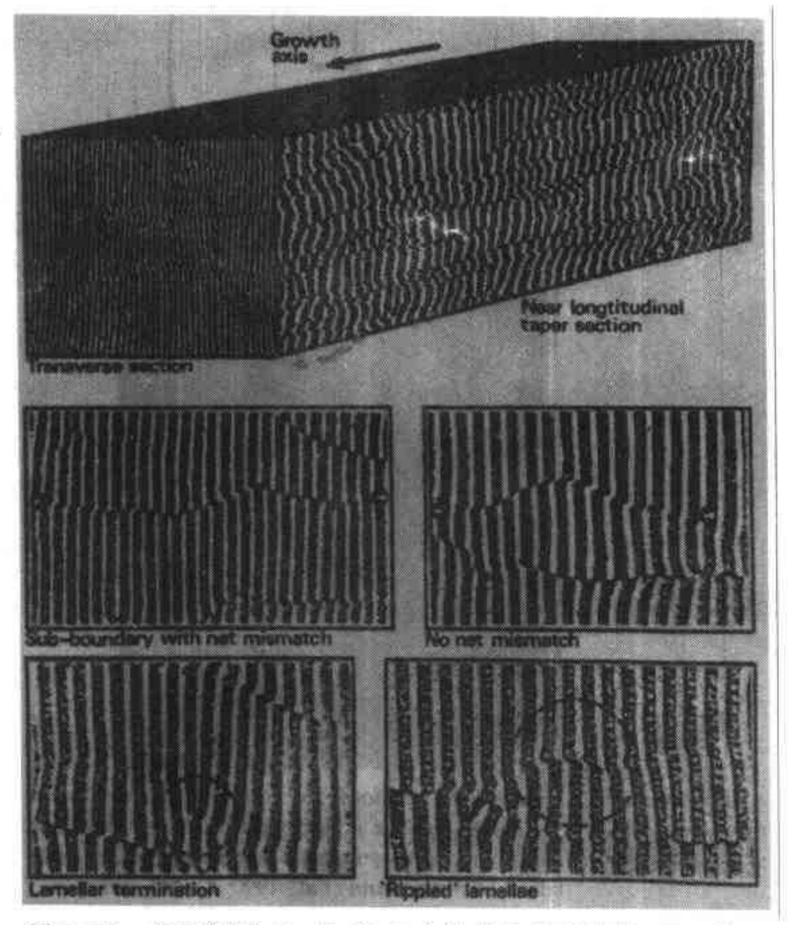


图10-53　定向凝固 Al－$CuAl_2$ 合金的共晶错节结构（Double，1973）

在理想层状或者纤维状结构中出现缺陷是共晶生长的本质要素。缺陷存在允许两相晶体旋转到晶体学（能量上）优先取向上（Hogan 等，1971），并调整其相间距适应局域生长条件。对层状系统有三种不同类型的错节(Double，1973)：单一的或者是扩展的错节，具有或者没有净失配（图10-53）。他们大多数构成共晶晶粒的亚晶界，可以通过位错的多边化过程而发展，这些位错是因复合材料相界处产生的应力而形成的。图10-54所示为对应于不同层间距 λ 生长速率下错节间距 Λ 的分布（Riquet 和 Durand，1975）。对非小面的纤维状结构，错节形成通过简单的纤维分枝或终结来实现。

·p. 627·

振荡

周期性振荡作为形貌不稳定性现象已经在几类不同条件下的生长系统中观测到（Hunt，1987；Carpay，1972；Zimmermann 等，1990）。这种形貌不稳定性即使在生长速率达几 cm/s 的情况下于偏共晶合金中也能形成，如图10-55所示。观测结果与 Dayte 和

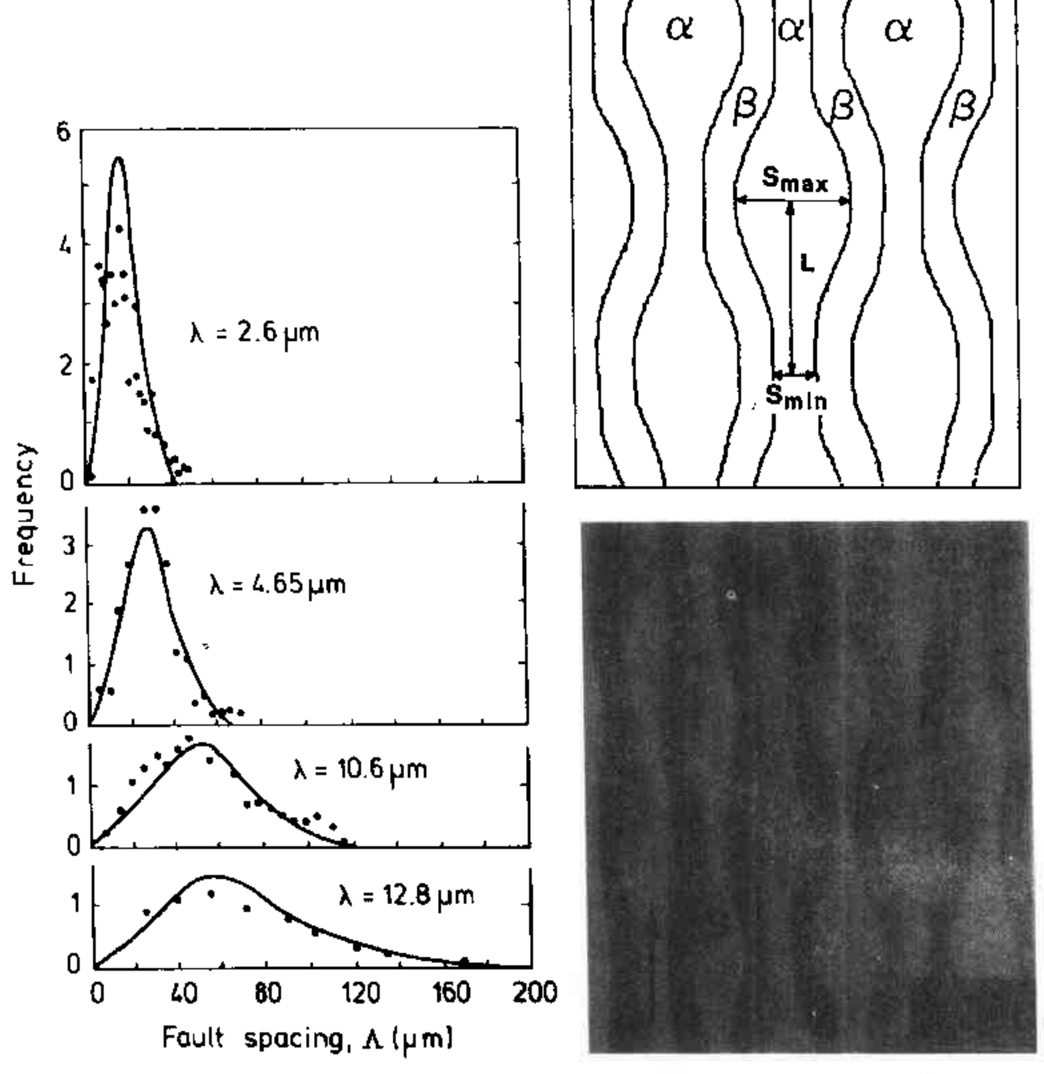


图10-54 生长速率和相间距值不同的定向凝固 Al—$CuAl_2$合金的共晶错节间距分布曲线(Riquet 和 Durand，1975)

图10-55 快速激光重凝条件下亚 Al—$CuAl_2$共晶的周期性振荡：(a) 实验观测和 (b) 模拟结果 (Zimmermann 等，1990；Karma，1987)

Langer (1981) 及 Karma (1987) 的理论模拟结果的对应性的确令人惊奇。

与枝晶情况一样，共晶在快速凝固时也形成极细的显微组织。10nm 的间距（每相有15个原子间距宽）看来是已能获得的最小相间距。图10 56给出了 Al—$CuAl_2$共晶层间距的最近测量结果。这些数据仍然很合理地落在此系统定向凝固实验所得的所有其它数据直线上 ($\lambda^2 V = 88\mu m^3/s$)。

在某一极限速率之上，它对应于共晶两相之一的绝对稳定性速率（对 Al—$CuAl_2$共晶为α相），共晶如枝晶凝固一样会形成带状区，唯一的区别在于黑色带是共晶结构而非枝晶结构（图10-57）。有关共晶快速凝固更详细描述，读者请参阅 Zimmermann 等 (1989)，Kurz 和 Trivedi (1991)。

·p. 628·

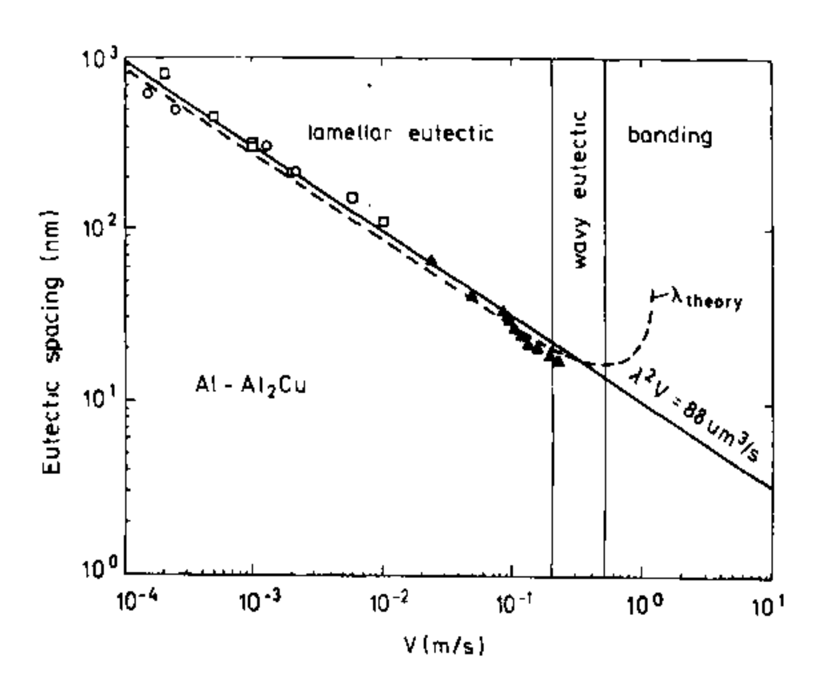


图10-56　Al—$CuAl_2$共晶低凝固速率（空心符号）和高凝固速率（实心三角）下的层间距（Zimmermann 等，1989）

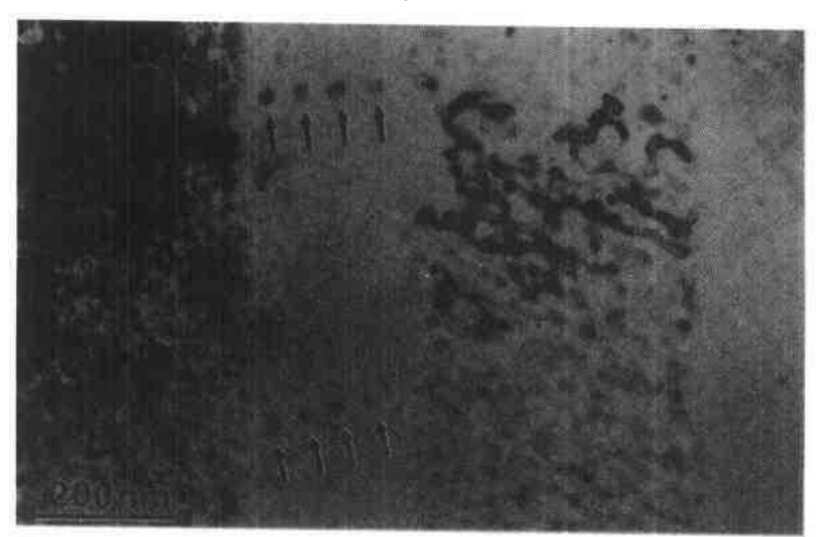


图10-57　Al—$CuAl_2$共晶带状结构的细节，照片同时显示出利用 TEM 进行化学分析点之所在（Zimmermann 等，1989）

10.7　总结与前瞻

过去10年我们对凝固过程形态发生的认识有了实质上的巨大进展。虽然我们对基本模型方程已知之数十年，但只是在最近几年才发展了数学和数值计算技术来对复杂的表述式进行可靠的分析。另外，主要是针对模型物质进行了精细的实验研究，给出了一系列精确的定量数据。两者综合努力基本上解决了自由枝晶生长速度选择和侧向分枝形成问题。

在定向凝固过程中，已经形成了一个自洽的物理图像，它将定向生长模式与自由枝晶生长以及通道中的粘性指花样和生长过程模式联系起来。在接近于绝对稳定性极限的高生长速率下情况尚不是十分清楚，因为像动力学系数这样的非平衡效应已占主导。而这些物理量实验上难于确定。还有，胞状生长列和枝晶的初级间距选择问题仍然值得讨论。例如，其中一个问题是模型物质中从胞状向枝晶转变时典型观测到间距增加。当结晶各向异性趋于消失时会发生什么情况也不清楚。

共晶生长时由于很多原因所致对问题的理解更肤浅些。固液界面三相交界点是一个附加条件，相图的具体结构也很重要。看来系统动力学展示的结构较通常的定向凝固更丰富。具有实际意义的材料其不同相间间距选择要通过三维缺陷形成来实现。另外，界面成核和小面化也应该考虑。

迄今对所有这些生长模式的一系列共性问题才刚刚涉及。例如，这些问题包括尖端区域后方很远处的物质再分配，弹性效应的处理，与热梯度和成分梯度导致的水力学不稳定性发生交互作用。

•p. 629•

总而言之，我们预料这一领域在将来仍会保持非常活跃的局面，因为从应用角度看它很具吸引力。它也肯定会对耗散系统形态发生的一般概念给出一些出人意外的和新的理解。

10.8 参考文献

Adda Bedia, M., Ben Amar, M. (1990), to be published.

Baker, J. C., Cahn, J. (1971), in: *Solidification*: Hughel, T. A., Bolling, G. F. (Eds.). Metals Park, Oh: American Society of Metals.

Barber, M. N., Barbieri, A., Langer, J. S. (1987), *Phys. Rev. A36*, 3340.

Barbieri, A., Hong, D. C., Langer, J. S. (1987), *Phys. Rev. A35*, 1802.

Bechhoefer, J., Libchaber, A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 35*, 1393.

Bechhoefer, J., Simon, A. J., Libchaber, A., Oswald, P. (1989), *Phys. Rev. A40*, 3974.

Ben Amar, M. (1990), *Phys. Rev. A41*, 2080.

Ben Amar, M., Moussallam, B. (1987), *Physica 25 D*, 155.

Ben Amar, M., Pelce, P. (1989), *Phys. Rev. A39*, 4263.

Ben Amar, M., Pomeau, Y. (1986), *Europhys. Lett. 2*, 307.

Ben Amar, M., Pomeau, Y. (1990), to be published.

Ben Amar, M., Bouissou, Ph., Pelce, P. (1988), *J. Crystal Growth 92*, 97.

Ben-Jacob, E., Garik, P. (1990), *Natrue 343*, 523.

Ben Jacob, E., Goldenfeld, N., Langer, J. S., Schön, G. (1983), *Phys. Rev. Lett. 51*, 1930.

Ben Jacob, E., Goldenfeld, N., Langer, J. S., Schön, G. (1984), *Phys. Rev. A29*, 330.

Bensimon, D., Pelce, P., Shraiman, B. I. (1987), *J. Phys. France 48*, 2081.

Bilgram, J. H., Firmann, M., Hürlimann, E. (1989), *J. Cryst. Growth 96*, 175.

Billia, B., Jamgotchian, H., Capella, L. (1987), *J. Crystal Growth 82*, 747.

Billia, B., Jamgotchian, H., Capella, L. (1989), *J. Crystal Growth 94*, 987.

Bouissou, Ph., Pelce, P. (1989), *Phys. Rev. A40*, 6673.

Bouissou, Ph., Perrin, B., Tabeling, P. (1989), *Phys. Rev. A40*, 509.

Bouissou, Ph., Chiffaudel, A., Perrin, B., Tabeling, P. (1990), *Europhys. Lett. 13*, 89.

Bowley, R., Caroli, B., Caroli, C., Graner, P., Nozieres, P., Roulet, B. (1989), *J. Phys. France 50*, 1377.

Brattkus, K., Misbah, C. (1990), *Phys. Rev. Lett. 64*, 1935.

Brattkus, K., Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B. (1990), *J. Phys. France 51*, 1847.

Brener, E. A., Levine, H. (1990), to be published.
Brener, E. A., Melnikov, V. I. (1990a), *J. Phys. France 51*, 157.
Brener, E. A., Melnikov, V. I. (1990b), to be published.
Brener, E. A., Temkin, D. E. (1989), *Europhys. Lett. 10*, 171.
Brener, E. A., Geilikman, M. B., Temkin, D. E. (1987), *Sov, Phys. JETP 65*, 93.
Brener, E. A., Geilikman, M. B., Temkin, D. E. (1988), *Sov. Phys, JETP 67*, 1002.
Brazovsky, S. (1975), *Sov. Phys. JETP 41*, 85.
Burden, M. H., Hunt, J. D. (1974), *J. Cryst. Growth 22*, 99.
Burkhardt, T., Kroll, D., Müller-Krumbhaar, H. (1977), *J. Crystal Growth 38*, 13.
Callen, H. B. (1960). *Thermodynamics*. New York: Wiley.
Caroli, B., Caroli, C., Mishah, C., Roulet, B. (1986b), *J. Phys. France 47*, 1623.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B. (1982), *J. Phys. France 43*, 1767.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B. (1984), *J. Crystal Growth 66*, 575.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B. (1987), *J. Phys. France 48*, 1423.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B. (1988), in: *Solid State Phenomena*: Kubin, L. P., Martin, G. (Eds.). Aedermannsdorf, CH: Trans. Tech. Publ.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B., Faivre, G. (1989), *J. Crystal Growth 94*, 253.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B., Langer, J. S. (1986a), *Phys, Rev. A33*, 442.
Caroli, B., Caroli, C., Roulet, B., Brattkus, K. (1990), *J. Phys. France 51*, 1865.
Carpay, F. M. A. (1972), in: *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Vol. VI: Freund, H. (Ed.). Frankfurt: Umschau, p. 355.
Chan, S. -K., Reimer, H. -H., Kahlweit, M. (1978), *J. Cryst. Growth 43*, 229.
Chandrasekhar, C. (1961), *Hydrodynamics and Hydrodynamic Stability*. Oxford: Clarendon.
de Cheveigne, S., Guthman, C., Lebrun, M. M. (1986), *J. Physique 47*, 2095.
Chopra, M. A., Glicksman, M. E., Singh, N. B. (1988), *Metall. Trans. 19A*, 3087.
Classen, A., Misbah, C., Müller-Krumbhaar, H. (1990), to be published.
Collins, J. B., Levine, H. (1985), *Phys. Rev. B31*, 6119.
Cornell, S., Cordes, M., Boettinger, M., Sekerka, R. (1980), *J. Crystal Growth 49*, 13.
Cornell, S., Sekerka, R. F. (1983), *J. Crystal Growth 61*, 499.
Coullet, P., Goldstein, R. E., Gunaratne, G. H. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 1954.
Datye, V., Langer, J. S. (1981), *Phys. Rev. B24*, 4155.
Datye, V., Mathur, R., Langer, J. S. (1981), *J. Stat. Phys. 29*, 1.
Deissler, R. J. (1987), *Physica 22D*, 233.
Dombre, T., Hakim, V. (1987), *Phys. Rev. A36*, 2811.
Double, D. D. (1973), *Mater. Sci. Eng. 11*, 325.
Dougherty, A. (1990), to be published.
Dougherty, A., Gollub, J. P. (1988), *Phys. Rev. A38*, 3043.
Dougherty, A., Kaplan, P. D., Gollub, J. P. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1652.
Eckhaus, W. (1965), *Studies in Nonlinear Stability Theory; Springer Tracts in Natural Philosophy 6*. Berlin: Springer.
Elliot, R. (1983), *Eutectic Solidification Processing-Crystalline and Glassy Alloys*. London: Butter-worths.
Esaka, H. (1986), Sc. D. thesis, EPFL, Lausanne, CH.
Esaka, H., Kurz, W. (1985), *J. Cryst. Growth 72*, 578.
Esaka, H., Kurz, W., Trivedi, R. (1988), in: *Solidification Processing 1987*. London: The Institute of Metals, p. 198.
Eshelman, M., Seetharaman, V., Trivedi, R. (1988), *Acta Metall. 36*, 1165.
Eshelman, M. A., Trivedi, R. (1987), *Acta Metall. 35*, 2443.
Faivre, G., de Cheveigne, S., Guthmann, C., Kurowsky, P. (1989), *Europhys. Lett. 9*, 779.
Fisher, D. J., Kurz, W. (1978), unpublished.
Fisher, D. J., Kurz, W. (1980), *Acta Metall. 28*, 777.
Fujioka, T. (1978), Ph. D. -Thesis. Carnegie-Mellon Univ. Pittsburgh (unpublished).
Geilikman, M. B., Temkin, D. (1984), *J. Crystal Growth 67*, 607.
Glicksman, M., Shaefer, R. J., Ayers, J. D. (1976), *Metall. Trans. A7*, 1747.
Glicksman, M., E., Singh, N. B. (1986), in: *Rapidly*

Solidified Powder Alloys: Fine, M. E., Stark, E. A. (Eds). Philadelphia: ASTM, p. 44.

Glicksman, M. E., Singh, N. B. (1989), *J. Cryst. Growth 98*, 277.

Glicksman, M. E., Singh, N. B., Chopra, M. (1988), *J. Cryst. Growth 92*, 543.

Gremaud, M., Carrard, M., Kurz, W. (1990), *Acta Metall.* (to be published).

Hogan, L. M., Kraft, R. W., Lemkey, F. D. (1971), "Eutectic Grains", in: *Adv. in Mater. Res. 5*, p. 83.

Honjo, H., Ohta, S., Sawada, Y. (1985), *Phys. Rev. Lett. 55*, 841.

Huang, S. C., Glicksman, M. E. (1981), *Acta Metall. 29*, 701; 717.

Hunt, J. D. (1979), in: *Solidification and Casting of Metals.* London: TMS, p. 1.

Hunt, J. D. (1987), private communication.

Hunt, J. D., Jackson, K. A. (1966), *Trans. Metall. Soc. AIME 236*, 843.

Hunt, J. D., Jackson, K. A., Brown, H. (1966), *Rev. Sci. Instr. 37*, 805.

Huse, D. (1986), *Phys. Rev. B34*, 7845.

Ivantsov, G. P. (1947), *Dokl. Akad. Nauk SSSR 58*, 567.

Jackson, K. A. (1958), in: *Liquid Metals and Solidification.* Cleveland: ASM, p. 174.

Jackson, K. A., Hunt, J. D. (1966), *Trans. Metall. Soc. AIME 236*, 1129.

Jones, H., Kurz, W. (1981), *Z. Metalkde 72*, 792.

Kahlweit, M. (1970), *J. Cryst. Growth 6*, 125.

Karma, A. (1986), *Phys. Rev. Lett. 57*, 858.

Karma, A. (1987), *Phys. Rev. Lett. 59*, 71.

Karma, A., Langer, J. S. (1984), *Phys. Rev. A30*, 3147.

Karma, A., Kotliar, B. G. (1985), *Phys. Rev. A31*, 3266.

Karma, A., Pelce, P. (1989a), *Phys. Rev. A39*, 4162.

Karma, A., Pelce, P. (1989b), *Europhys. Lett. 9*, 713.

Kashuba, A., Pokrovsky, V. (1990), *Z. Physik 78*, 289.

Kassner, K., Misbah, C. (1990a), *Phys. Rev. Lett.* in press.

Kassner, K., Misbah, C. (1990b), to be published.

Kawasaki, K. (1990), in: *Proceedings of STATPHYS, Rio de Janeiro* 1989, in press.

Kessler, D., Levine, H. (1986a), *Phys. Rev. Lett. 57*, 3069.

Kessler, D., Levine, H. (1986b), *Phys. Rev. A33*, 3352.

Kessler, D., Levine, H. (1986c), *Phys. Rev. A33*, 3625.

Kessler, D., Levine, H. (1986d), *Phys. Rev. A36*, 4123.

Kessler, D., Levine, H. (1989), *Phys. Rev. A39*, 3041.

Kessler, D., Levine, H. (1990), to be published.

Kessler, D., Koplik, J., Levine, H. (1987), in: *Pattern, Defects and Microstructures in Nonequilibrium Systems*: Walgraef, D. (Ed.), Dordrecht: Martinus Nijhoff.

Kessler, D., Koplik, J., Levine, H. (1988), *Adv. Phys. 37*, 255.

Kofler, A. (1950), *Z. Metalkde 41*, 221.

Kramer, L., Ben Jacob, E., Brand, H., Cross, M. (1982), *Phys. Rev. Lett. 49*, 1891.

Krug, J., Spohn, H. (1990), in: *Solids Far from Equilibrium: Growth, Morphology and Defects*: Godreche, C. (Ed.), in press.

Kruskal, M., Segur, H. (1985), *Asymptotics Beyond All Orders in a Model of Dendritic Crystals*, A. R. A. P. Tech. Memo, pp. 85—25.

Kurowsky, P. (1990), Thesis, GPS-Univ. Paris VII.

Kurz, W., Fisher, D. J. (1981), *Acta Metall. 29*, 11.

Kurz, W., Fisher, D. J. (1984, 1989), *Fundamentals of Solidification.* Aedermannsdorf, CH: Trans. Tech. Publ.

Kurz, W., Giovanola, B., Trivedi, R. (1986), *Acta Metall. 34*, 823.

Kurz, W., Giovanola, B., Trivedi, R. (1988), *J. Cryst. Growth 91*, 123.

Kurz, W., Sahm, P. R. (175), *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe.* Berlin: Springer Verlag.

Kurz, W., Trivedi, R. (1990), *Acta Metall. Mater. 38*, 1.

Kurz, W., Trivedi, R. (1991), to be published.

Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1970), *Statistiche Physik*, Berlin: Akademie-Verlag.

Langer, J. S. (1971), *Annals of Physics 65*, 53.

Langer, J. S. (1980a), *Rev. Mod. Phys. 52*, 1.

Langer, J. S. (1980b), *Phys. Rev. Lett. 44*, 1023.

Langer, J. S. (1980c), *Physico-Chem. Hydrodyn. 1*, 41.

Langer, J. S. (1987a), *Phys. Rev. A36*, 3350.

Langer, J. S. (1987b), in: *Le hasard et la matiere/Chance and matter*: Souletie, J., Vannimenus, J., Stora, R. (Eds.). Amsterdam: Elserier Science Publ.

Langer, J. S., Müller-Krumbhaar, H. (1977), *J. Cryst.*

Growth 42, 11.

Langer, J. S., Muller-Krumbhaar, H. (1978), *Acta Metall.* 26, 1681, 1689, 1697.

Langer, J. S., Müller-Krumbhaar, H. (1980), *Acta Metall.* 29, 145.

Langer, J. S., Muller-Krumbhaar, H. (1982), *Phys. Rev. A27*, 499.

Langer, J. S., Turski, L. A. (1977), *Acta Metall.* 25, 1113.

Lesoult, G. (1990), private communication.

Lesoult, G. (1980), *Ann. Chim. Fr.* 5, 154.

Levine, H., Rappel, W. (1990), preprint.

Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V. (1961), *J. Phys. Chem. Solids 19*, 35.

Lipton, J., Glicksman, M. E., Kurz, W. (1987), *Metall Trans. 18A*, 341.

Livingston, J. D., Cline, H. E., Koch, E. F., Russel, R. R. (1970), *Acta Metall. 18*, 399.

Mashall, M., Ben Amar, M., Hakim, V. (1990), *Phys. Rev. A41*, 4421.

Maurer, J., Bouissou, P., Perrin, B., Tabeling, P. (1988), *Europhys. Lett. 8*, 67.

Mc Fadden, G. B., Coriell, S. R. (1984), *Physica 12 D*, 253.

Meakin, P. (1988), in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 12; Domb, C., Lebowitz, J. (Eds.). London: Academic.

Meiron, D. I. (1986), *Phys. Rev. A33*, 2704.

Misbah, C. (1987), *J. Phys. France 48*, 1265.

Misbah, C. (1989), *J. Phys. France 50*, 971.

Misbah, C. Muller-Krumbhaar, H., Saito, Y. (1990a), *J. Crystal Growth 99*, 156.

Misbah, C., Müller-Krumbhaar, H., Temkin, D. E. (1990b), to be published.

Mullins, W., Sekerka, R. (1963), *J. Appl. Phys. 34*, 323.

Mullins, W., Sekerka, R. (1964), *J. Appl. Phys. 35*, 444.

Nakaya, U. (1954), *Snow Crystals*, Cambridge: Harvard Univ. Press.

Nash, G. E., Glicksman, M. (1974), *Acta Metall. 22*, 1283.

Nelson, D. (1983), in: *Phase Tramsitions and Critical Phenomena*; Domb, C., Lebowitz, J. (Eds.). New York: Academic Publ.

Newell, A. C., Whitehead, J. A. (1969), *J. Fluid. Mech. 38*, 279.

Ohno, K., Trinkaus, H., Müller-Krumbhaar, H. (1990), *J. Crystal Growth 99*, 68.

Papapetrou, A. Z. (1935), *Kristallograph. 92*, 89.

Pelce, P., Clavin, P. (1987), *Europhys. Lett. 3*, 907.

Pelce, P., Pomeau, Y. (1986), *Studies Appl. Math. 74*, 1283.

Pelce, P., Pumir. A. (1985), *J. Crystal Growth 73*, 357.

Perepezko, J. H., Mueller, B. A., Ohsaka, K. (1987), in: *Undercooled Alloy Phases*: Collings, E. W., Koch, C. C. (Eds.), Warrandale: TMS, p. 289.

Quested, P. N., McLean, M. (1984), *Mater. Science Eng. 65*, 171.

Rabaud, M., Couder, Y., Gerard, N. (1988), *Phys. Rev. A37*, 935.

Raz, E., Lipson, S. G., Polturak, E. (1989), *Phys. Rev. A40*, 1088.

Raz, E., Lipson, S. G., Ben Jacob, E. (1990), to be published.

Riecke, H., Paap, H. G. (1986), *Phys. Rev. A33*, 547.

Riquet, J. P., Durant, F. (1975), *Mat. Res. Bull. 10*, 399.

Saffmann, P. G., Taylor, G. I. (1958), *Proc. R. Soc. London Ser. A254*, p. 312.

Saito, Y., Goldbeck-Wood, G., Müller-Krumbhaar, H. (1987), *Phys. Rev. Lett. 58*, 1541.

Saito, Y., Goldbeck-Wood, G., Müller-Krumbhaar, H. (1988), *Phys. Rev. Lett. A38*, 2148.

Saito, Y., Misbah, C., Müller-Krumbhaar, H. (1989), *Phys. Rev. Lett. 63*, 2377.

Seetharaman, V., Trivedi, R. (1988). *Metall. Trans. 19A*, 2955.

Seetharaman, V., Eshelman, M., Trivedi, R. (1988). *Acta Metall. 36*, 1175.

Singh, N. B., Glicksman, M. E. (1989), *J. Cryst. Growth 98*, 534.

Somboonsuk, K., Mason, J. T., Trivedi, R. (1984), *Metall. Trans. A15*, 967.

Somboonsuk, K., Trivedi, R. (1985), *Acta Metall. 33*, 1051.

Strain, J. (1989) (preprint).

Temkin, D. E. (1985), *Kristallografia 30*, 1055.

Temkin, D. E. (1990) (unpublished).

Tirmizi, S. H., Gill, W. N. (1989), *J. Cryst. Growth*

96, 277.

Trivedi, R. (1980), *J. Crystal Growth 49*, 219.

Trivedi, R. (1984), *Metall. Trans. 15A*, 977.

Trivedi, R., Kurz, W. (1986), *Acta Metall. 34*, 1663.

Trivedi, R., Lipton, J., Kurz. W. (1987), *Acta Metall. 35*, 965.

Trivedi, R., Laorchan, V. (1988), *Acta Metall. 39*, 1941 and 1951.

Trivedi, R., Mason, J. T., Verhoeven, J. D., Kurz. W. (1990), to be published.

Trivedi, R., Somboonsuk, K. (1984), *Mater. Sci. Eng. 65*, 65.

Trivedi, R., Somboonsuk, K. (1985), *Acta Metall. 33*, 1061.

Ungar, L. H., Brown, R. A. (1984a), *Phys. Rev. B29*, 1367.

Ungar, L. H., Brown, R. A. (1984b), *Phys. Rev. B30*, 3993.

Ungar, L. H., Brown, R. A. (1985a), *Phys. Rev. B31*, 5923.

Ungar, L. H., Brown, R. A. (1985b), *Phys. Rev. B31*, 5931.

Uwaha, M., Saito, Y. (1990), *J. Crystal Growth 99*, 175.

Voronkov, V. V. (1983), in: *Modern Theory of Crystal Growth*; Chernov, A. A., Müller-Krumbhaar, H. (Eds.), Heidelberg, Springer Verlag.

Wagner, C. (1961), *Z. Elektrochem. 65*, 581.

Warren, J. A., Langer, J. S. (1990), to be published.

Willnecker, R., Herlach, D. M., Feuerbacher, B. (1989), *Phys. Rev. Lett. 62*, 2707.

Wollkind, D., Segel, L. (1970), *Philos. Trans. R. Soc. London 268*, 351.

Wu, Y., Piccone, T. J., Shiohara, Y., Flemings, M. C. (1987), *Metall. Trans. 18*, 915, 925.

Wulff, G. (1901), *Z. Kristallogr. Mineral. 34*, 449.

Xiao, R. F., Alexander, J. I. D., Rosenberger, F. (1988), *Phys. Rev. A38*, 2447.

Yokoyama, E., Kuroda, T. (1988), in: *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter*; Komura, S., Furukawa, H. (Eds.), New York: Plenum Publ.

Zettlemoyer, A. (Ed.) (1969), *Nucleation I*. New York: Dekker.

Zettlemoyer, A. (Ed.) (1976), *Nucleation II*. New York: Dekker.

Zimmermann, M., Carrard, M., Kurz, W. (1989), *Acta Metall. 37*, 3305.

Zimmermann, M., Karma, A., Carrard, M. (1990), *Phys. Rev. B42*, 833.

索 引

（刘俊明 译）